This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE
CHEMIE

42
1903

UNIV.
OF
M

B 415998

1837
ARTES VERITAS SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Hosted by Google

Hosted by Google

tn,

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

XLII. BAND. 6. HEFT

MIT EINEM BILDNIS VON W. RAMSAY IN HELIOGRAVÜRE, 11 FIGUREN IM TEXT,
TITEL UND INHALT ZUM XLII., SOWIE REGISTER ZUM XL.—XLII. BAND.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1903

Ausgegeben am 3. März 1903

Hosted by Google

Inhalt.

Seite

N. Schilow, Studien über Koppelung chemischer Vorgänge. I. (Mit 11 Figuren im Text.) 641

H. Ley u. *K. Schaefer*, Untersuchungen über die Dissociation von Schwermetallsalzen. I. Über Quecksilberstickstoffsalze 690

O. Hahn, Das Gleichgewicht $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ 705

Referate.

Archibald, E. H., Über eine Prüfung mittels der Gefrierpunktsmethode der mittels der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Ionisationskoëffizienten für Lösungen, die Kalium- und Natriumsulfat enthalten 709

Benedict, F. G., Ein chemisches Verfahren zur Erzielung von Vacuis 709

Defacqz, Ed., Über ein neues Wolframphosphid 713

Divers, E., u. M. Ogawa, Ammonium- und andere Imidosulfite 711

Derselbe u. T. Haga, Nitrilosulfate 711

Haschek, Ed., Spektroskopische Studien 709

Heycock, C. T., u. F. H. Neville, Über die Resultate der Abschreckung von Kupfer—Zinnlegierungen 712

Hutton, R. S., Über das Schmelzen von Quarz im elektrischen Ofen 711

Jaubert, G. F., Über einige Eigenschaften des Natriumsuperoxyds 713

King, A. S., Einige neue Besonderheiten in der Struktur der Cyanbände 709

Louguinine, W., Bestimmung der Verdampfungswärmen einiger organischer Substanzen . 712

Matignon, G., u. M. Delépine, Die Zusammensetzung des Thoriumhydrürs und Thoriumnitrids 713

Morley, Ed. W., Ein neues Manometer zur Messung kleiner Drucke 709

Pélabon, H., Einwirkung von Wasserstoff auf Wismutmonosulfür 713

Pollok, J. H., Eine neue thermochemische Bezeichnungsweise 710

Ramsay, W., Die inaktiven Bestandteile der Atmosphäre 710

Rayleigh, Lord, Die Anwesenheit von Wasserstoff in der Luft 711

Rose-Innes, J., u. S. Young, Vergleich der thermischen Eigenschaften des Isopentans mit denen des normalen Pentans 711

Snyder, C. P., Das Wellenlängensystem für Rhodium 709

Tarible, Über die Verbindung von Borbromid mit den Phosphorchloriden 713

Thomas, V., Über die Thalliumchlorobromide vom Typus $Thx_3 3 Thx$ 713

Trowbridge, J., Über die durch Dissociation des Wasserdampfes hervorgebrachten Spektra und die Existenz dunkler Linien in denselben 709

Young, S., u. E. C. Fortey, Die fraktionierte Destillation als quantitative analytische Methode 712

Derselbe, Die Dampfdrucke und Siedepunkte gemischter Flüssigkeiten. I. Teil 712

Derselbe u. E. C. Fortey, Die Dampfdrucke und spezifischen Volume von isobuttersaurem Isopropylester 712

Autoren-Register zu Band XL.—XLII. 714

Sach-Register zu Band XL.—XLII. 732

Druckfehlerberichtigung zu Bd. 42, Heft 5 758

Verlag von **Wilhelm Engelmann** in **Leipzig.**

Demnächst erscheint:

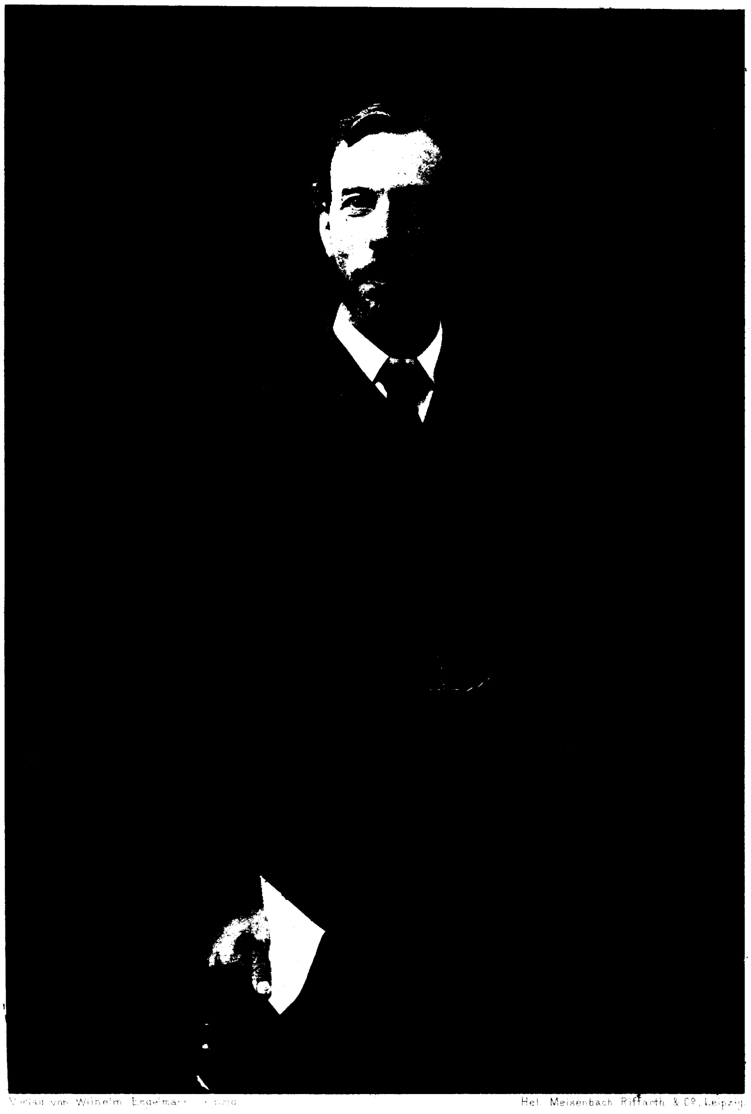
Theorie der Bewegungsübertragung
als
Versuch einer neuen Grundlegung der Mechanik
von
Richard Manno.

Mit 6 Abbildungen im Text. gr. 8. M. 2.40.

Hosted by Google

1837
ARTES VERITAS SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

Hosted by Google



Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig. Hel. Meisenbach Riffarth & Co, Leipzig.

W. Ramsay.

Hosted by Google

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM,
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN,
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG,
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON,
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN,
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

ZWEIUNDVIERZIGSTER BAND

MIT EINEM BILDNIS VON W. RAMSAY IN HELIOGRAVÜRE,
107 FIGUREN IM TEXT,
SOWIE DEM REGISTER ZUM XL.—XLII. BAND

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1903

Hosted by Google

Hosted by Google

Inhalt des zweiundvierzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 28. Oktober 1902.

Seite

J. Koppel, Die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse des Natriumkupfersulfats. (Mit 2 Figuren im Text.) 1

E. von Pickardt, Die molekulare Verminderung der Krystallisations-Geschwindigkeit durch Zusatz von Fremdstoffen. (Mit 5 Figuren im Text.) 17

G. Preuner, Über die Dissociationskonstante des Wassers und die elektromotorische Kraft der Knallgaskette 50

J. B. Goebel, Zahlenbeispiel zur neueren Theorie der Lösungen 59

G. Bakker, Theorie der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes. II. (Mit 4 Figuren im Text.) 68

V. Ssobolewa, Über die Extrapolation des Schmelzpunktes für den chemisch-homogenen Stoff aus Messungen an der Isobare der Volume in der Nähe des Schmelzpunktes. (Mit 3 Figuren im Text.) 75

E. Rutherford u. *F. Soddy*, Die Ursache und Natur der Radioaktivität. I. (Mit 5 Figuren im Text.) 81

A. Findlay, Nachtrag zu meiner Abhandlung: Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten 110

Referate.

Adriani, J. H., Eutektische Linien bei Systemen dreier Stoffe, von denen zwei optische Antipoden sind 113

Baker, H. B., Die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff 127

Balachowsky, D., Über die elektrolytische Bestimmung des Kadmiums 118

Belloc, G., Über das thermoelektrische Verhalten des Stahls 117

Berthelot, D., Merkmale zur Unterscheidung von Gasübersättigungen physikalischer und chemischer Natur 120

Derselbe, Über die Bedingungen der chemischen Wirksamkeit stiller elektrischer Entladungen 122

Derselbe, Über den anfänglichen Verlauf chemischer Umsetzung. Verbindung von Silber mit Sauerstoff 124

Derselbe, Kohlenoxyd und Silber 124

Derselbe, Wasserstoff und Silber 125

Derselbe, Über die Siedepunkte von Zink und Kadmium 118

Bon, G. Le, Änderung der chemischen Eigenschaften einiger Elemente durch Beimengung von Spuren fremder Stoffe 121

Boudouard, O., Einfluss des Druckes auf das chemische Gleichgewicht 126

Brochet, A., Über die Elektrolyse konzentrierter Hypochloritlösungen 117

Derselbe, Über die Nebenreaktionen bei der Elektrolyse 120

Cazaneuve, P., Über das Diphenylkarbazid als sehr empfindliches Reaktiv auf verschiedene Metallverbindungen 118

Chabrié, C., u. E. Rengade, Über die Stellung des Indiums im Systeme der Elemente . 126

Chevallier, H., Die dauernden Änderungen von Metalldrähten und die Variation des elektrischen Widerstandes derselben 125

Hosted by Google

Seite

Chroustchoff, P., Kryoskopische Untersuchungen 122
Cohen, E., Die Enantiotropie des Zinns. VI. 113
Derselbe u. E. H. Büchner, Über die Löslichkeitsregel von Etard 115
Colson, A., Beitrag zum Studium der verdünnten Gase 125
Curie, Über das Atomgewicht des radiumhaltigen Baryums 118
Debierne, A., Über künstliches radioaktives Baryum 117
Delépine, M., Acetale einwertiger Alkohole 121
Derselbe, Acetale mehrwertiger Alkohole 121
Demarçay, E., Über das Spektrum des Radiums 116
Derselbe, Über das Gadolinium 118
Derselbe, Über einige neue Spektren der seltenen Erden 113
Derselbe, Über die Spektren von Samarium und Gadolinium 128
Ducru, O., Über ammoniakalische Kobaltarseniate 121
Derselbe, Über die ammoniakalischen Nickelarseniate 121
Derselbe, Eine neue Methode der Arsenbestimmung 122
Dufau, Ém., Krystallinisches Monocalciumaluminat 119
Everdingen, E. van, Über das Hallphänomen und den Widerstand innerhalb und ausserhalb des Magnetfeldes bei Wismutkrystallen 113
Derselbe, Über das Hallphänomen und den Widerstand innerhalb und ausserhalb des Magnetfeldes bei Wismutkrystallen (Fortsetzung.) 113
Flusin, G., Über die Osmose der Flüssigkeiten durch eine Schweinsblasemembran 127
Fonzes-Diacon, Über Nickelselenide 119
Derselbe, Über Kobaltselenide 121
Derselbe, Über das Selenkadmium 123
Derselbe, Über die Kupferselenide 126
Gautier, A., Über den Ursprung des Wasserstoffs in der Atmosphäre 120
Guichard, M., Über das blaue Molybdänoxyd 118
Derselbe, Über die Einwirkung von Wasserdampf, bezw. Gemischen von Wasserdampf und Wasserstoff auf Molybdän und seine Oxyde 124
Gustavsohn, G., Über den Einfluss der Bromwasserstoffsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Brom mit Trimethylen 117
Hamburger, Die Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen für NO_3'- und SO_4''- Ionen . . 113
Lebeau, P., Über das Eisensilicid $SiFe_2$ und dessen Vorkommen im käuflichen Ferrosilicium 119
Lémeray, Über eine Beziehung zwischen dem Ausdehnungskoëffizienten und der Schmelztemperatur der einfachen Metalle 126
Lumsden, J. S., Das Gleichgewicht zwischen einem festen Stoffe und seiner gesättigten Lösung bei verschiedenen Temperaturen 127
Matignon, C., Über die direkte Verbindung von Stickstoff mit den Metallen der seltenen Erden 122
Derselbe, Über die direkte Verbindung von Wasserstoff mit den Metallen der seltenen Erden 122
Moissan, H., Über die Existenz von Neodym- und Praseodymnitrid 122
Derselbe, Studien über Samariumkarbid 123
Oechsner de Coninck, Studien über Urannitrat 126
Onnes, K., Über Versuche von De Heen bezüglich des kritischen Zustandes 115
Derselbe, Über Dichtigkeitsverschiedenheiten infolge von Temperaturdifferenzen in der Nähe des kritischen Zustandes 116
Paillot, R., Über die elektromotorische Kraft des Magnetisierens 119
Pélabon, H., Über die Einwirkung von Wasserstoff auf die Sulfide des Arsens 121
Ponsot, A., Das Gesetz der Moduln. Thermochemische Moduln 125
Rivière, Ch., Über den Brechungsexponenten und die Dispersion des Broms . . . 120
Sabatier, P., u. J. B. Senderens, Über die Einwirkung fein verteilter Metalle: Platin, Kobalt und Eisen auf Acetylen und Äthylen 116
Sand, H. J. S., Über die Konzentration an den Elektroden in einer Lösung mit besonderer Berücksichtigung der Wasserstoffentwickelung durch die Elektrolyse eines Gemisches von Kupfersulfat und Schwefelsäure 123
Schalkwijk, J. C., Genaue Isothermen. I. Messungen und Berechnungen betreffs der für das Volum des Quecksilbermeniskus bei Standardgasmanometern anzubringenden Korrektion 114
Schloesing, Th., Über das Verhalten der Phosphorsäure in Gegenwart gesättigter Lösungen von Calciumbikarbonat 116
Schreinemakers, F. A. H., Einiges über Gleichgewichte in ternären Gemengen 115
Schroeder van der Kolk, J. L. C., Härte in Verbindung mit Spaltbarkeit bei Mineralien 115

Hosted by Google

Seite
Smits, A., Bestimmung der Dampfdruckverminderung von $NaCl$-Lösungen bei höheren Temperaturen 115
Derselbe, Einige Bemerkungen über die bei der Bestimmung der Dampfdruckverminderung und Gefrierdepression von nicht sehr verdünnten Lösungen erhaltenen Resultate . . . 115
Derselbe, Über den Verlauf des Faktors i als Funktion der Konzentration 115
Thomas, V., Über einige Thalliumchlorobromide 123
Touren, Ch., Über die Löslichkeit eines Salzgemenges mit einem gemeinsamen Ion 116

Druckfehlerberichtigungen 128

Heft 2.

Ausgegeben am 9. Dezember 1902.

Th. W. Richards, Die Bedeutung der Änderung des Atomvolums. III. (Mit 2 Figuren im Text.) 129
K. Schick, Die Löslichkeit des roten und gelben Quecksilberoxyds und seine Dissociation. (Mit 1 Figur im Text.) 155
E. Rutherford u. *F. Soddy*, Die Ursache und Natur der Radioaktivität. II. Teil. (Mit 2 Figuren im Text.) 174
F. Kohlrausch, Über Wasser in einigen Beziehungen zur Luft. (Mit 3 Figuren im Text.) 193
A. Hantzsch, Über das Verhalten von Natriumsulfat in wässeriger Lösung . 202
J. Walker, Das Gleichgewicht zwischen Harnstoff und Ammoniumcyanat . 207
W. A. Roth, Elektrisches Leitvermögen von Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen 209
W. Reinders, Die Phasenlehre und der Potentialsprung zwischen einer Elektrode, welche aus zwei Metallen besteht und einem Elektrolyt, der die Salze dieser Metalle enthält. (Mit 7 Figuren im Text.) 225

Referate.

Bone, W. A., u. R. V. Wheeler, Die langsame Oxydation des Methans bei niedrigen Temperaturen 245
Brown, A. J, Enzymwirkung 242
Brown, H. T., u. T. A. Glendinning, Die Geschwindigkeit der Stärkehydrolyse durch die Diastase, nebst einigen Bemerkungen über die Enzymwirkung 243
Cohen, E., Die experimentelle Bestimmung der fiktiven Lösungswärme. Erste Mitteilung . 248
Derselbe, Die Enantiotropie des Zinns VII. 252
Dawson, H. M., u. F. E. Grant, Eine Methode zur Messung des Teilungsverhältnisses einer Base zwischen zwei Säuren 244
Derselbe, Die Molekularkomplexität der Essigsäure in Chloroformlösung 244
Derselbe u. R. Gawler, Die Existenz von Polyjodiden in Nitrobenzollösung. I. Teil . . 244
Divers, E., u. M. Ogawa, Darstellung des Sulfamids aus Ammoniumamidosulfit 245
Doyer van Cleeff, G., Demonstration der Wirkung der normalen Salze auf Lösungen, welche Hydroxylionen enthalten 246
Enklaar, J. E., Einfluss von Säuren auf die Löslichkeit von Salzen mit gleichnamigem Ion . 246
Hartley, W. N., Die Absorptionsspektren der Metallnitrate. I. Teil 245
Holleman, A. F., u. B. R. de Bruyn, Über die elektrische Leitfähigkeit der Chlor- und Bromnitrobenzoësäuren 247
Keesom, W. H., Beiträge zur Kenntnis der ψ-Fläche von van der Waals. V. 251
Kohnstamm, Ph. A., Über die Gestalt der empirischen Isothermen eines binären Gemisches 250
Koster, J., u. S. J. Stork, Über die Identität des gelben und des roten Quecksilberoxyds . 248
Lorentz, H. A., Die Theorie der Strahlung und das zweite Gesetz der Thermodynamik . . 249
Derselbe, Die Strahlungsgesetze von Boltzmann und Wien 249
Lulofs, P. K., Die Geschwindigkeit der Substitution von Halogen durch Oxyalkyl in einigen organischen Nitrohalogenverbindungen 246
Lumsden, J. S., Löslichkeiten der Calciumsalze der Säuren der Essigsäurereihe 241

Hosted by Google

Seite

Mellor, J. W., u. W. R. Anderson, Die Vereinigung von Wasserstoff mit Chlor. IV. Teil: Der Drapersche Effekt 243
Moll, Ein Apparat für scharfe Einstellung des Projektionsmikroskops 250
Onnes, K., Genaue Isothermen. II., III. u. IV. 249
Derselbe, Darstellung der Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten durch Reihen . . 250
Perman, E. P., Der Einfluss von Salzen und anderen Substanzen auf den Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösung 243
Roozeboom, Bakhuis, Salzlösungen mit zweierlei Kochpunkt und damit zusammenhängende Erscheinungen 251
Schalkwijk, J. C., Genaue Isothermen. V. 250
Smits, A., u. L. K. Wolff, Über das Zurückdrängen der Ionisation von $NaOH$-, Na_2CO_3- und $NaHCO_3$-Lösungen durch Zufügen von $NaCl$ 250
Derselbe, Untersuchungen mit dem Mikromanometer 250
Spring, W., Über die Dichte des Cuprojodids 245
de Visser, E. O., Versuch einer Theorie der Phosphorescenz von langer Dauer, speziell der der Erdalkalisulfide 248
van der Waals, Die Zustandsgleichung und die Theorie der cyklischen Bewegung 249
Wind, C. H., Über die Unregelmässigkeiten des Kadmiumnormalelementes 249
Zeeman, P., Einige Beobachtungen über das Auflösungsvermögen eines Echelonspektroskops 250

Bücherschau.

Chwolson, O. D., Lehrbuch der Physik. Band I 253
Eder, J. M., Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1902 . . . 254
Giesel, F., Über radioaktive Substanzen und deren Strahlen 256
Höber, R., Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe 252
Lorenz, H. A., Sichtbare und unsichtbare Bewegungen 254
Oeuvres complètes de J. C. Galissard de Marignac. Tome I, 1840—1860 255
Schwanert, H., Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten. 4. Auflage 254
Smith, A., and E. Hall, The Teaching of Chemistry and Physics 255

Heft 3.

Ausgegeben am 23. Dezember 1902.

M. Wildermann, Über chemische Dynamik und Statik unter dem Einfluss des Lichtes. (Mit 10 Figuren im Text.) 257
A. A. Noyes u. *D. A. Kohr*, Das Lösungsgleichgewicht zwischen Silberchlorid, Silberoxyd und Lösungen von Kaliumchlorid und Hydroxyd 336
J. Slaboszewicz, Über die Oxydation von Alkohol und Aldehyd. (Mit 3 Figuren im Text.) 343
G. A. Hulett, Beziehung zwischen negativem Druck und osmotischem Druck. (Mit 3 Figuren im Text.) 353
K. Hällstén, Eine Bemerkung zu der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung für die latente Wärme 369

Referate.

Bremer, G. J. W., Die Dichte und Wärmeausdehnung von Magnesiumchloridlösungen . . . 375
Calugareanu u. V. Henri, Diffusion von Farbstoffen in Gelatine und Wasser 377
de Coppet, L. C., Über die freiwillige Krystallisation des Hydrates $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$ aus übersättigten Natriumsulfatlösungen; Bemerkungen über die Grenze des metastabilen Zustandes dieser Lösungen 378
Derselbe, Über das Heptahydrat des Natriumsulfates 379
Errera, L., Über die Myriotonie als osmotische Masseinheit 377
Guye, Ph A., u. A. Baud, Beitrag zur Kenntnis der Polymerisation organischer Flüssigkeiten 379
Derselbe u. F. L. Perrot, Kritische Studie über die Verwendung des Tropfenzählers zur Messung von Oberflächenspannungen 382

Hosted by Google

Seite

de Hemptinne, A., Über die Bildung von Ozon durch elektrische Entladungen 376
Derselbe, Über die Synthese von Ammoniak durch Elektrizität 376
Henri, V., u. Larguier des Bancels, Gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure auf Saccharose und Methylacetat 378
Longinescu, G. G., Beobachtungen über die Siedetemperaturen einiger flüssiger organischer Körper 377
Mazzotto, D., Über die spezifischen Wärmen der Legierungen 376
Siertsema, L. H., Die Dispersion der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in negativ drehenden Salzlösungen. II. 375
Solvay, E., Betrachtungen über die Energetik der Organismen unter dem Gesichtspunkte der Definition, Entstehung und Entwickelung des lebenden Wesens. — Katalyse und angepasste Kurzschlüsse 377
Stortenbeker, W., Über die Thallosulfate 375

Bücherschau.

Le Blanc, M., Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stroms 384
Levys Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate. 4. Aufl. von A. Bistrzycki . 384
Meyer, Lothar, Grundzüge der theoretischen Chemie. 3. Aufl., neu bearbeitet von E. Himbach 384

Heft 4.

Ausgegeben am 7. Januar 1893.

F. G. Cottrell, Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem. (Mit 8 Figuren im Text.) 385
P. Walden u. *M. Centnerszwer*, Über Verbindungen des Schwefeldioxyds mit Salzen. (Mit 7 Figuren im Text.) 432
A. Smith u. *W. B. Holmes*, Über den amorphen Schwefel. I. Der Einfluss des amorphen Schwefels auf den Gefrierpunkt des flüssigen Schwefels. (Mit 2 Figuren im Text.) 469
M. Wildermann, Über den Zusammenhang zwischen Gefrierpunkten, Siedepunkten und Löslichkeit. (Mit 3 Figuren im Text.) 481
W. Müller u. *P. Kaufmann*, Über die Löslichkeit von Ammoniumnitrat in Wasser zwischen 12 und 40°. (Mit 2 Figuren im Text.) 497
W. Meyerhoffer, Über den Entdecker der „Knicke“ in den Löslichkeitskurven 501
W. Ostwald, Zur Lehre von den Löslichkeitslinien 503

Referate.

Abegg, R., u. G. Bodländer, Elektroaffinität als Basis für die Systematisierung der anorganischen Verbindungen 507
Bancroft, W. D., Analytische Chemie und die Phasenregelklassifikation 509
Derselbe, Synthetische Analyse fester Phasen 509
Barnes, J., Über die Depression des Gefrierpunktes in Lösungen, welche Salzsäure und Schwefelsäure enthalten 508
Clarke, F. W., Die Berechnung der Atomgewichte 505
Ebaugh, Clarence, Das Atomgewicht von Arsen 506
Foote, H. W., Über die Mischkrystalle aus Silberchlorat und Natriumchlorat und ihre Lösungen 510
Franklin, E. C., u. O. H. Stafford, Reaktionen zwischen sauren und basischen Amiden in flüssigem Ammoniak 511
Heinze, O. J., Verschiedene Aktivitätsgrade der X-Strahlen 511
Holley, C. D., Flüssigkeitsgemische mit einem Siedepunktsminimum 510
Jones, H. C., Eine Neubestimmung des Atomgewichts von Lanthan 505
Derselbe u. F. H. Getman, Die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers in konzentrierten Lösungen gewisser Elektrolyte und die Leitfähigkeit solcher Lösungen 508

Hosted by Google

Seite

Kastle, J. H., Die Inaktivität der Lipase gegenüber den Salzen gewisser Säureäther betrachtet im Lichte elektrolytischer Dissociationstheorie 511
Locke, J., Das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen. IV. Die Löslichkeit der Doppelsulfate von der Formel $M_2 I M II (SO_4)_2 . 6 H_2 O$ 506
MacGregor, J. G., Über die Herunterdrückung des Gefrierpunkts in wässerigen Lösungen von Elektrolyten 508
McGay, L. W., Die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Arsensäure 510
Morse, H. N., u. J. C. W. Frazer, Die Herstellung von Zellen zur Messung hoher osmotischer Drucke 508
Pasea, Ch. M., Über das relative Volum schwacher wässeriger Lösungen gewisser Sulfate und des in ihnen enthaltenen Wassers 509
Richards, Th. W., Eine Atomgewichtstafel für 77 Elemente 505
Derselbe, Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Calciums 506
Trevor, J. E., Die Nomenklatur der Varianz 509
Young, S. W., Über die Hemmung chemischer Reaktionen durch fremde Substanzen . . . 511

Bücherschau.

Baumhauer, H., Über den Ursprung und die gegenseitige Beziehung der Krystallformen . . 512
Fittica, F., Geschichte der Sulfitzellstoff-Fabrikation 512
Moureu, Ch., Notions fondamentales de chimie organique 512

Heft 5.

Ausgegeben am 6. Februar 1903.

K. Auwers, Über den Zusammenhang zwischen Konstitution und kryoskopischem Charakter von Lösungsmitteln. (Mit 12 Figuren im Text.) 513
St. Bugarszky, Über die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol 545
E. Baur, Über die Bildungsverhältnisse von Orthoklas und Albit. (Mit 4 Figuren im Text.) 567
G. A. Hulett, Gesättigte Gipslösungen als Basis für Leitfähigkeit. (Mit 1 Figur im Text.) 577
M. Planck, Über den osmotischen Druck einer Lösung von merklich variabler Dichte 584
J. Kunz, Über die Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit von der Temperatur unter 0°. (Mit 1 Figur im Text.) 591
R. Hollmann, Über die Maxima und Minima der Spaltungskurven wasserhaltiger Mischkrystalle. Zur Abhandlung: Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle. (Mit 2 Figuren im Text.) 597
G. Bredig u. *J. Weinmayr*, Eine periodische Kontaktkatalyse. (Mit 3 Figuren im Text.) 601
J. von Zawidzki, Über Saponinschaum 612
Th. W. Richards, Notiz über die Anwendung der Phasenregel auf die Schmelzpunkte von Kupfer, Silber und Gold 617
Th. W. Richards u. *W. N. Stull*, Gültigkeitsbereich und Unveränderlichkeit von Faradays Gesetz 621
J. A. Groshans, Absoluter Nullpunkt des hundertteiligen Thermometers . . 626
K. Auwers, Kryoskopische Notizen. (Mit 1 Figur im Text.) 629
W. Jaeger, Bemerkung zu einer Mitteilung des Herrn H. C. Bijl über Kadmiumamalgame 632
Bericht der internationalen Atomgewichts-Kommission nebst Bemerkungen von *W. Ostwald* 634

Hosted by Google

Seite

Referate.

Barnes, H. T., u. H. L. Cooke, Über die spezifische Wärme unterkühlten Wassers . . . 640
Magie, W. F., Die spezifische Wärme von Lösungen. III. Eine Form des Pfaundlerschen Kalorimeters . . . 640
Watson, F. R., I. Oberflächenspannung an der Berührungsfläche zweier Flüssigkeiten experimentell bestimmt durch die Methode der Kräuselungen; II. Viskosität von Flüssigkeiten bestimmt durch Messung von Kapillarwellen . . . 640

Heft 6.

Ausgegeben am 3. März 1903.

N. Schilow, Studien über Koppelung chemischer Vorgänge. I. (Mit 11 Figuren im Text.) . . . 641
H. Ley u. *K. Schaefer*, Untersuchungen über die Dissociation von Schwermetallsalzen. I. Über Quecksilberstickstoffsalze . . . 690
O. Hahn, Das Gleichgewicht $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ . . . 705

Referate.

Archibald, E. H., Über eine Prüfung mittels der Gefrierpunktsmethode der mittels der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Ionisationskoëffizienten für Lösungen, die Kalium- und Natriumsulfat enthalten . . . 709
Benedict, F. G., Ein chemisches Verfahren zur Erzielung von Vacuis . . . 709
Defacqz, Ed., Über ein neues Wolframphosphid . . . 713
Divers, E, u. M. Ogawa, Ammonium- und andere Imidosulfite . . . 711
Derselbe u. T. Haga, Nitrilosulfate . . . 711
Haschek, Ed., Spektroskopische Studien . . . 709
Heycock, C. T., u. F. H. Neville, Über die Resultate der Abschreckung von Kupfer—Zinnlegierungen . . . 712
Hutton, R. S., Über das Schmelzen von Quarz im elektrischen Ofen . . . 711
Jaubert, G. F., Über einige Eigenschaften des Natriumsuperoxyds . . . 713
King, A. S., Einige neue Besonderheiten in der Struktur der Cyanbände . . . 709
Louguinine, W., Bestimmung der Verdampfungswärmen einiger organischer Substanzen . 712
Matignon, G., u. M. Delépine, Die Zusammensetzung des Thoriumhydrürs und Thoriumnitrids 713
Morley, Ed. W., Ein neues Manometer zur Messung kleiner Drucke . . . 709
Pélabon, H., Einwirkung von Wasserstoff auf Wismutmonosulfür . . . 713
Pollok, J. H., Eine neue thermochemische Bezeichnungsweise . . . 710
Ramsay, W., Die inaktiven Bestandteile der Atmosphäre . . . 710
Rayleigh, Lord, Die Anwesenheit von Wasserstoff in der Luft . . . 711
Rose-Innes, J., u. S. Young, Vergleich der thermischen Eigenschaften des Isopentans mit denen des normalen Pentans . . . 711
Snyder, C. P., Das Wellenlängensystem für Rhodium . . . 709
Tarible, Über die Verbindung von Borbromid mit den Phosphorchloriden . . . 713
Thomas, V., Über die Thalliumchlorobromide vom Typus $Thx_3 3 Thx$ . . . 713
Trowbridge, J., Über die durch Dissociation des Wasserdampfes hervorgebrachten Spektra und die Existenz dunkler Linien in denselben . . . 709
Young, S., u. E. C. Fortey, Die fraktionierte Destillation als quantitative analytische Methode 712
Derselbe, Die Dampfdrucke und Siedepunkte gemischter Flüssigkeiten. I. Teil . . . 712
Derselbe u. E. C. Fortey, Die Dampfdrucke und spezifischen Volume von isobuttersaurem Isopropylester . . . 712

Autoren-Register zu Band XL.—XLII. . . . 714
Sach-Register zu Band XL.—XLII. . . . 732

Druckfehlerberichtigung zu Bd. 42, Heft 5 . . . 758

Die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse des Natriumkupfersulfats.

Von

J. Koppel.

(Mit 2 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

Vor einiger Zeit wurde in den Comptes rendus[1]) unter dem Titel: „Sur la solubilité des mélanges de sulfate de cuivre et de sulfate de soude" von Massol und Maldès eine Untersuchung veröffentlicht, die mir deshalb bemerkenswert erschien, weil ihre Ergebnisse in der Interpretation der Verfasser nicht mit den Forderungen der Phasenregel in Einklang zu bringen waren.

Massol und Maldès bestimmten die Löslichkeit verschiedener Gemische von Natriumsulfat und Kupfersulfat, und zwar verwendeten sie als Bodenkörper:

I.	ein	Gemisch	von	1 Mol.	$CuSO_4$	und	3 Mol.	Na_2SO_4
II.	„	„	„	3 „	„	„	3 „	„
III.	„	„	„	3 „	„	„	1 „	„

Die Ergebnisse ihrer Löslichkeitsbestimmungen, bei denen natürlich stets beide Körper im Überschuss vorhanden waren, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Bodenkörper	100 g Wasser lösen							
	bei 10°		bei 15°		bei 30°		bei 50°	
	g $CuSO_4$	g Na_2SO_4	g $CuSO_4$	g Na_2SO_4	g $CuSO_4$	g Na_2SO_4	g $CuSO_4$	g Na_2SO_4
Gemisch I	19·75	12·49	20·69	15·88	22·03	16·36	32·37	11·75
„ II	19·70	12·50	20·75	15·90	21·00	20·14	31·45	13·41
„ III	19·69	12·55	20·70	15·92	15·28	22·70	28·76	15·25

Diese Ergebnisse fassen die Verfasser in die folgenden Worte zusammen: „Les dissolutions obtenues avec un mélange de sulfate de cuivre et de sulfate de soude (les deux sels étant en excès) présentent

[1]) Compt. rend. **133,** 287 (1901).

Hosted by Google

une composition invariable aux températures peu élevées, ainsique l'avait observé **Rüdorff**; mais, dès que la température est suffisante pour que la modification sulfate de soude anhydre puisse prendre naissance (de 23—32° suivant le mélange), la composition de la dissolution varie avec les proportions relatives des deux sels mis en présence."

Abhängigkeit der Zusammensetzung einer gesättigten Lösung zweier Salze mit gleichem Ion von dem Mengenverhältnis der letzteren ist nun nach der Phasenregel nur möglich, wenn die beiden Salze isomorphe Gemische bilden, oder wenn sie zu einem Doppelsalz zusammentreten. Ähnliche Verhältnisse wurden experimentell bereits von **Rüdorff**[1]) vor ziemlich langer Zeit studiert; aber obwohl **Massol** und **Maldès** sich ausführlich auf **Rüdorffs** Untersuchung beziehen, so machen sie doch keinerlei Andeutung darüber, ob hier einer der erwähnten Fälle vorliegt; sie scheinen vielmehr der Ansicht zu sein, dass auch mehrere Lösungen auftreten können, wenn die beiden Salze keinerlei chemische Wirkungen aufeinander ausüben[2]).

In der That kann nun allerdings von Isomorphie zwischen dem triklinen Kuprisulfatpentahydrat und dem monoklinen Natriumsulfatdekahydrat oder dem rhombischen Natriumsulfatanhydrid keine Rede sein. Doppelsalzbildung dagegen erscheint a priori nicht ausgeschlossen. **Graham**[3]) erhielt zwar bei seinen Versuchen zur Darstellung eines Natriumkupfersulfats aus neutraler Lösung stets die Komponenten einzeln krystallisiert[4]), und erst als er von einer Lösung von Kupfersulfat und **Natriumbisulfat** ausging, konnte er ein sehr unbeständiges Doppelsalz gewinnen. Immerhin lassen die **Grahamschen** Versuche — bei denen Temperaturangaben fehlen — für neutrale Lösungen keinerlei weitere Folgerungen zu.

---

[1]) Pogg. Ann. **148**, 455.

[2]) In seiner Thèse (Montpellier 1901), welcher die erwähnten Versuchsergebnisse von **Massol** und **Maldès** entnommen sind, sagt **Maldès** im Hinblick auf diese Versuche: „l'état général d'équilibre dont parle Rüdorff n'existe pas". In diesem Zusammenhange mag es vielleicht bemerkenswert sein, dass in dieser Thèse Löslichkeitsbestimmungen an äquimolekularen Gemischen von Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat mit Kupfersulfat beschrieben sind, ohne irgend eine Andeutung, dass diese Salze im ganzen untersuchten Temperaturintervall durchaus beständige Doppelsalze bilden.

[3]) Phil. Mag. J. **4**, 420.

[4]) Diese Resultate **Grahams** konnte ich vielfach bestätigen. Wenn konzentrierte Lösungen bei Temperaturen von etwa 10° an der Luft stehen blieben, so schied sich stets zuerst $Na_2SO_4.10H_2O$ in grossen Krystallen ab, sodann krystallisierte $CuSO_4.5H_2O$ in den charakteristischen Formen.

Hosted by Google

van't Hoff hat nun bei seinen Untersuchungen über Doppelsalzbildung[1]) die Regel aufgefunden, „dass die durch Temperaturanstieg erfolgende Umwandlung von Wasserabgabe begleitet ist." „Dementsprechend wird ein Doppelsalz sich beim Erwärmen aus den Komponenten bilden, falls dieselben zusammen mehr Krystallwasser enthalten als das Doppelsalz." Da bei gewöhnlicher Temperatur das Natriumsulfat 10 Moleküle, das Kupfersulfat 5 Moleküle Wasser enthält, und da nicht anzunehmen ist, dass ein Doppelsalz der beiden Sulfate mehr als 15 Moleküle Wasser enthält, so ist aus der van't Hoffschen Regel zu folgern, dass Doppelsalzbildung aus Natriumsulfat und Kupfersulfat erst bei Temperatursteigerung eintreten wird. Dieser Schluss passt nun zu den Löslichkeitsbestimmungen von Massol und Maldès; die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Lösung von dem Verhältnis der Komponenten im Bodenkörper (die Existenz mehrerer Löslichkeitskurven), welche, wie erwähnt, der Thorie nach im vorliegenden Falle nur durch Doppelsalzbildung bedingt sein kann, zeigt sich erst bei 30°, jedenfalls aber oberhalb 15°.

II. Bildungstemperatur und Eigenschaften des Natriumkupfersulfats.

Um die aus den Versuchsergebnissen von Massol und Maldès gefolgerte Existenz eines Kupfersulfat-Natriumsulfatdoppelsalzes experimentell zu beweisen, stand eine Reihe von Methoden zur Verfügung, die meistens von van't Hoff ausgearbeitet sind.

a. Zunächst musste sich die Umwandlung eines Natriumsulfat-Kupfersulfatgemisches in ein Doppelsalz thermometrisch ermitteln lassen. Es wurde zu diesem Zwecke ein feingepulvertes Gemisch gleicher Moleküle von Natriumsulfatdekahydrat und Kupfersulfatpentahydrat erwärmt, bis — bei fleissigem Umrühren — partielle Schmelzung eintrat. (Diese Verflüssigung erfolgt bereits bei 25° nach etwa einer Stunde; dass es sich dabei nicht um das Schmelzen des Natriumsalzes handelt, geht aus dem Folgenden hervor.) Sodann liess ich das Gemisch unter stetigem Rühren an der Luft langsam abkühlen und beobachtete den Gang des zum Rühren dienenden Thermometers. Dieses fiel ziemlich regelmässig bis auf 15°, ohne dass die Masse erstarrte. Sodann aber stieg es schnell auf 17°. Gleichzeitig verdickte sich die bis dahin ziemlich dünnflüssige Mischung immer mehr und erstarrte schliesslich vollständig; während dieser ganzen Periode blieb die Temperatur konstant bei 17°; erst nachdem die Masse fest geworden war, trat wieder

[1]) Vergl. z. B. Diese Zeitschr. **39**, 27 (1901).

Hosted by Google

regelmässiges Fallen ein. — Demnach erfolgt bei ca. 17° in dem Gemisch von Natriumsulfatdekahydrat und Kupfersulfatpentahydrat eine Umwandlung, wahrscheinlich eine Doppelsalzbildung.

b. Nachdem dieser Umwandlungspunkt angenähert festgestellt war, handelte es sich darum, das voraussichtliche Umwandlungsprodukt — das Doppelsalz — in Substanz zu isolieren und zu analysieren. Um vor Täuschungen sicher zu sein, habe ich die Versuchsbedingungen mannigfaltig variiert, indem sowohl die relativen Mengen der Salze in der zur Doppelsalzgewinnung dienenden Lösung als auch die Temperatur starken Veränderungen unterworfen wurden; die letztere musste natürlich stets oberhalb 17° bleiben. — Die folgende Tabelle enthält eine Übersicht über diese Versuche und die Analysen der dabei resultierenden Präparate.

Darstellung des Natriumkupfersulfats.

Nummer des Präparates	Relative Mengen $CuSO_4$ und Na_2SO_4 in der zur Doppelsalzgewinnung benutzten Lösung in Molen	Versuchstemperatur °	Bemerkungen	Analytische Daten Das Präparat enthielt	
				Cu %	Na %
1	$1\,CuSO_3 . 1\,Na_2SO_4$	50—55°	Lufttrocken analysiert	19·07	13·96
2	$1\,CuSO_4 . 1\,Na_2SO_4$	50—55°	Mit Alkohol und Äther getrocknet	18·70	—
4[1])	$2\,CuSO_4 . 1\,Na_2SO_4$	ca. 50°		20·01	11·90
5	$1\,CuSO_4 . 2\,Na_2SO_4$	ca. 50°		{18·47 {18·76	— —
6	$1\,CuSO_4 . 1\,Na_2SO_4$	23—24°	Die Lösung wurde über H_2SO_4 in einem Exsikkator im Thermostaten verdunstet. Lufttrocken analysiert[2])	{19·24 {18·76	13·95
7	$1\,CuSO_4 . 1·5\,Na_2SO_4$	23—40°	Wie 6. bereitet; bei 100° getrocknet	— 19·22 19·10 18·88	13·82 13·82 — 13·96
8	$1\,CuSO_4 . 1·25\,Na_2SO_4$	ca. 30°	25 g $CuSO_4 . 5H_2O$ + 40·3 g $Na_2SO_4 . 10H_2O$ wurden trocken gemischt mit 10 g H_2O übergossen und in verschlossener Flasche im Thermostaten aufbewahrt. Im Heisswassertrichter abgesaugt, mit Alkohol und Äther getrocknet	19·11 18·84	— —

[1]) Bei Versuch 3 wurde die Mutterlauge von 2 weiter verdampft, das Präparat wurde nicht analysiert.

[2]) Infolge einer Übersättigungserscheinung war zuerst reines $CuSO_4 . 5H_2O$ auskrystallisiert; das Doppelsalz ist bei 23° nicht mehr im Umwandlungsintervall.

Hosted by Google

Bei den Versuchen 1—5 wurde eine Lösung hergestellt und auf schwach siedendem Wasserbade eingedampft, bis eine ziemlich beträchtliche Salzabscheidung stattgefunden hatte; bei 6 und 7 verdunstete die Lösung im Exsikkator; bei 8 endlich wurde zu dem trockenen Salzgemisch nur eine zur völligen Lösung nicht hinreichende Wassermenge zugesetzt. Es ergiebt sich aus dieser Tabelle, dass bei allen Versuchen — ausgenommen Nr. 4 — stets derselbe Körper entstand, in dem das Atomverhältnis $Cu:Na = 1:2$ ist. Also ist ein Molekül Na_2SO_4 mit einem Molekül $CuSO_4$ zu einem Doppelsalz zusammengetreten, als dessen Formel sich auf Grund der gefundenen Werte ergiebt:

$$Na_2SO_4 . CuSO_4 . 2 H_2O.$$

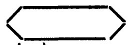
Für diese Zusammensetzung berechnet sich:

$$Cu = 18{\cdot}83\,\%, \qquad Na = 13{\cdot}66\,\%,$$

Werte also, mit denen die gefundenen sich in hinreichend guter Übereinstimmung befinden[1]).

Die Existenz eines Natriumkupfersulfats ist demnach für Temperaturen oberhalb 23° sicher gestellt[2]).

Bei Versuch 4 war das ausgeschiedene Doppelsalz durch etwa 20 % $CuSO_4.5H_2O$ verunreinigt, wie sich leicht aus den Analysenergebnissen berechnen lässt. Dies erklärt sich daraus, dass bei Abscheidung von Doppelsalz aus der Lösung, die auf 1 Molekül Na_2SO_4 2 Moleküle $CuSO_4$ enthält, eine Anreicherung an letzterem stattfinden muss, die bald zur Sättigung auch an Kupfersulfat und zum Auskrystallisieren dieses Salzes führt.

Das Kupfernatriumsulfat ($Na_2SO_4.CuSO_4.2H_2O$) krystallisiert beim raschen Verdampfen seiner Lösung in hellblau-türkisfarbigen Mikrokrystallen, die vielfach zu Krusten vereinigt sind. Beim langsamen Krystallisieren erhält man gleichfalls vielfach verwachsene Aggregate, deren deutlich unterscheidbare Individuen unter dem Mikroskop etwa die Form  zeigen. Das Salz verliert bei 100° kein Wasser; bei 160° wird es nach wenigen Stunden wasserfrei; hierbei zieht sich die Farbe des Salzes ins Grüne. Bei einer direkten Wasserbestimmung ergab sich ein Gewichtsverlust von 10·59 %, während das Salz der Theorie nach 10·66 % Wasser enthält. Das Anhydrid nimmt wieder unter sehr starker Wärmeentwickelung Wasser auf. Es schmilzt wenig unterhalb Rotglut ohne Zersetzung zu einer schwarz-grünen Flüssigkeit,

[1]) Grahams Salz aus saurer Lösung hatte dieselbe Zusammensetzung.

[2]) Ein dem jüngst entdeckten Vanthoffit analoges Kupfersalz herzustellen, ist mir bisher nicht gelungen.

Hosted by Google

die beim Abkühlen unter Volumkontraktion erstarrt. Erhitzt man die Schmelze auf Rotglut, so wird Schwefeltrioxyd abgegeben.

An den langsam krystallisierten und gut ausgebildeten Natriumkupfersulfatkrystallen lässt sich der Zerfall in die Einzelsalze unter dem Mikroskop gut verfolgen. Bringt man nämlich ein solches Krystallaggregat mit etwas Mutterlauge (bei etwa 15°) unter das Mikroskop und impft das Präparat sodann mit einem Kupfersulfatkrystall, so sieht man bald, wie die grünlichen Doppelsalzkrystalle aufgezehrt werden, während an ihre Stelle die weissen spiessigen Krystalle des Natriumsulfats und die charakteristischen dunkelblauen Kupfersulfatkrystalle treten.

c. Nachdem durch die soeben beschriebenen Versuche die Existenz eines Natriumkupfersulfatdoppelsalzes — mindestens oberhalb 23° — festgestellt war, musste nunmehr die thermometrisch bereits annähernd bestimmte Umwandlungstemperatur genau festgelegt werden. Hierzu diente die dilatometrische Methode, die in der von van't Hoff empfohlenen Weise ausgeführt wurde. Das Dilatometer beschickte ich mit einem fein gepulverten äquimolekularen Gemisch von Natriumsulfatdekahydrat und Kupfersulfatpentahydrat; es wurde mit hochsiedendem Petroleum gefüllt. Ich übergehe hier alle vorläufigen Beobachtungen am Dilatometer, z. B. die Einstellung des Niveaustandes vor und nach der Umwandlung etc. und teile nur die entscheidenden Beobachtungen „bei halber Umwandlung“ mit, wobei also das Dilatometer so vorbereitet war, dass es etwa zur Hälfte Doppelsalz, zur Hälfte das Gemisch der Einzelsalze enthielt. (Die Doppelsalzbildung erfolgt unter Volumvergrösserung.)

	Zeit	Temperatur	Stand des Dilatometers
14. März 1902	10h 45′	16·8°	240 mm
	12 45	16·8	243·2
	1 55	16·8	245
		(Abkühlung)	
	2 5	16·6	240·3
	2 40	16·6	236·1
	3 45	16·6	231·3
		(Erwärmung)	
	3 48	16·8	233·0
	4 55	16·8	236·0
15. März 1902	10 35	16·8	275·2
	11 5	16·8	275·6
		(Abkühlung)	
	11 15	16·6	272·3
	1 47	16·63	256
		(Erwärmung)	
	2	16·8	259·3
	3 25	16·8	263·8

Hosted by Google

Es zeigt sich also bei 16·8° ein regelmässiger Anstieg des Dilatometers (Doppelsalzbildung), bei 16·6° regelmässiges Fallen (Doppelsalzspaltung); die Umwandlungstemperatur liegt also bei ca. 16·7°.

III. Löslichkeitsverhältnisse des Natriumkupfersulfats.

Im Hinblick auf den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung war es noch erforderlich, die Löslichkeitsverhältnisse des Systems Natriumsulfat—Kupfersulfat in einem grösseren Temperaturintervall zu bestimmen[1]). Der Verlauf der Löslichkeitskurven konnte auch als das beste Kriterium für die Richtigkeit der obigen Bestimmungen und Folgerungen dienen.

In den folgenden Tabellen sind die Löslichkeitsdaten zusammengestellt. Die Zahlen der Tabelle 1 rühren zum Teil von Massol und Maldès her. Aus einigen orientierenden Versuchen unterhalb der Bildungstemperatur des Doppelsalzes hatte sich nämlich ergeben, dass die Löslichkeitsbestimmungen der genannten Autoren von 0—15° zuverlässig sind; ich verzichtete deswegen auf eine Wiederholung derselben, da hier auch kein Grund theoretischer Natur vorlag, ihre Resultate in Zweifel zu ziehen. Durchaus anders aber lagen die Verhältnisse oberhalb 16·7°; auch hier benutzten Massol und Maldès als Bodenkörper Gemische von Kupfersulfat und Natriumsulfat; da sie ihre Versuche aber nur 3—4 Stunden fortsetzten, so war eine vollständige Doppelsalzbildung und eine entsprechende Einstellung des Gleichgewichtes in der Lösung nicht möglich. Daraus erklärt es sich denn auch, dass ihre oben angeführten Versuchsresultate — oberhalb 16·7° — von meinen Bestimmungen sehr erheblich abweichen. In dem Gebiete, wo das Natriumkupfersulfat existenzfähig ist, sind alle Bestimmungen von Massol und Maldès falsch[2]). Besonders möchte ich noch darauf hinweisen, dass von einer kontinuierlichen Abhängigkeit der Zusammensetzung der gesättigten Lösungen von der Zusammensetzung des Bodenkörpers — wie sie scheinbar von Massol und Maldès angenommen wird — keine Rede sein kann[3]); im System Kupfersulfat—Natriumsulfat—Wasser existieren in maximo drei gesättigte Lösungen bei derselben Temperatur.

---

[1]) Als obere Grenze wählte ich 40°, um zunächst die Komplikationen zu vermeiden, die durch niedere Hydrate des Kupfersulfats entstehen könnten.

[2]) Kriterien für die Zuverlässigkeit der Resultate sind an keiner Stelle angegeben.

[3]) Das Auftreten mehrerer Gleichgewichtskurven steht auch nicht, wie Massol und Maldès annehmen, mit dem Auftreten von Natriumsulfatanhydrid in Zusammenhang.

Hosted by Google

Tabelle 1.

Löslichkeit von Natriumsulfat-Kupfersulfatgemischen.

Temperatur	100 g Lösung enthalten		100 Mole Wasser lösen		Beobachter
	g $CuSO_4$	g Na_2SO_4	Mole $CuSO_4$	Mole Na_2SO_4	
0°	13·40	6·23	1·88	0·98	*Massol* und *Maldès*
10°	14·90	9·46	2·23	1·58	„ „ „
12°	14·83	9·82	2·22	1·65·	*Koppel*
15°	15·185	11·64	2·34	2·02	*Massol* und *Maldès*
15°	15·00	—	—	—	*Koppel*
15·8°	15·17	11·65	2·34	2·02	*Rüdorff*

Tabelle 2.

Löslichkeit des reinen Doppelsalzes.

1.	2.	3.		4.		5.	
Versuchsnummer	Temperatur in °	100 g Lösung enthalten		Mittelwerte von 3		100 Mole Wasser lösen	
		$CuSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CuSO_4$ g	Na_2SO_4 g	$CuSO_4$ Mole	Na_2SO_4 Mole
21	17·7	14·34	13·34	14·34	13·34	2·24	2·34 ?
33	19·5	14·54	12·90	14·54	12·90	2·26	2·25
1	23	14·39	12·78				
2	23	14·36	12·73	14·36	12·76	2·23	2·21
3	23	14·36	—				
5	23	14·33	12·78				
10	30	14·05	12·27	14·07	12·37	2·16	2·13
13	30	14·09	12·46				
16	40·15	13·73	12·26	13·73	12·26	2·10	2·10

Tabelle 3.

Löslichkeit der Gemische von Doppelsalz und Kupfersulfat.

22	17·7	14·99	13·48?	14·99	13·48?	2·37	2·39?
34	19·5	15·62	12·06	15·62	12·06	2·44	2·11
4	23	16·40	11·35	16·41	11·35	2·57	1·99
6	23	16·41	—				
11	30	17·97	10·02	17·97	9·95	2·82	1·75
14	30	17·97	9·88				
17	40·15	20·56	—	20·56	8·00[1]	3·25	1·42

Über die Technik der Löslichkeitsbestimmungen ist zu bemerken, dass die zu untersuchenden Substanzen im Thermostaten mehr als 20 Stunden mit zur völligen Auflösung unzureichenden Mengen Wasser geschüttelt wurden. Die gesättigten Lösungen filtrierte ich im Thermostaten durch Watte in ein Wägeglas und wog dies nach dem Abkühlen. Zur Analyse wurde der Inhalt des Wägeglases — meistens 10—20 g — in eine Elektrolysierschale gespült. Das Kupfer wurde elektrolytisch

[1]) Graphisch extrapoliert.

Tabelle 4.

Löslichkeit der Gemische von Doppelsalz und Natriumsulfat.

1.	2.	3.		4.		5.	
Nr.	Temp.	100 Teile Lösung enthalten		Mittelwerte von 3.		100 Mole Wasser lösen Mole (Mittelwerte)	
		$CuSO_4$	Na_2SO_4	$CuSO_4$	Na_2SO_4	$CuSO_4$	Na_2SO_4
24	18	13·53	13·844	13·53	13·844	2·104	2·412
35	19·5	11·913	15·146	11·847	15·116	1·833	2·623
36	19·5	11·782	15·086				
25	20	11·339	15·697	11·339	15·697	1·756	2·727
7	23	8·185	18·723	8·185	18·723	1·266	3·245
29	25	6·251	21·198	6·284	21·198	0·979	3·704
30	25	6·317	—				
28	26	5·722	22·40				
31	26	5·397	22·43	5·507	22·44	0·863	3·947
32	26	5·404	22·51				
27	28	3·746	24·964	3·746	24·963	0·594	4·437
37	28·3	3·661	—	3·661	—		
43	30	2·618	28·336				
45	30	2·623	28·372	2·607	28·383	0·427	5·211
46	30	2·581	28·442				
41	30·2	2·422	—	2·422	—		
51	32·2	1·460	32·417	1·465	32·442	0·2504	6·270
52	32·2	1·469	32·467				
49	33·9	1·475	32·299	1·475	32·299	0·2516	6·179
47	35·3	1·446	32·01	1·471	32·072	0·2498	6·112
48	35·3	1·497	32·135				
53	37·2	1·496	31·94	1·494	31·96	0·2529	6·085
54	37·2	1·492	31·98				

Tabelle 5.

Löslichkeit des Doppelsalzes in Gegenwart wechselnder Natriumsulfatmengen.
(In Bezug auf Natriumsulfat ungesättigte oder übersättigte Lösungen.)

Versuchs-nummer	Temperatur	100 g Lösung enthalten		100 Mole Wasser lösen in Gegenwart von x Molen Na_2SO_4 y Mole $CuSO_4$, als Doppelsalz	
		g $CuSO_4$	g Na_2SO_4	x (Na_2SO_4)	y ($CuSO_4$)
12	30°	5·38	22·17	3·88	0·839
15	30	5·41	21·92	3·82	0·841
40	30·1 [1])	3·69	25·37	4·53	0·588
18	40·15	3·97	23·90	4·20	0·62
44	30	1·57	32·09	6·13	0·27

gefällt, in der abgegossenen Flüssigkeit wurde das Natriumsulfat in der üblichen Weise bestimmt. Es gelingt leicht, aus stark salpetersaurer Lösung mehr als 1 g Kupfer niederzuschlagen.

[1]) Dieser Punkt wurde in die Isotherme von 30° aufgenommen.

Hosted by Google

Ein Urteil über die Zuverlässigkeit der Bestimmungen erlangt man aus dem Vergleich der bei derselben Temperatur ausgeführten Versuche. Die Abweichungen der Einzelresultate voneinander übersteigen nur selten 1 % ihres Wertes, meistens sind sie erheblich niedriger.

Dass die untersuchten Lösungen gesättigt waren, ging aus genauen Kontrollrechnungen hervor, bei denen die zurückgebliebene Menge des Bodenkörpers aus der Zusammensetzung der Lösung berechnet wurde.

Der besseren Übersicht halber habe ich die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen in der beistehenden Fig. 1 nach der Methode von van't Hoff graphisch dargestellt[1]) (die Zahlen sind den Kolumnen 5

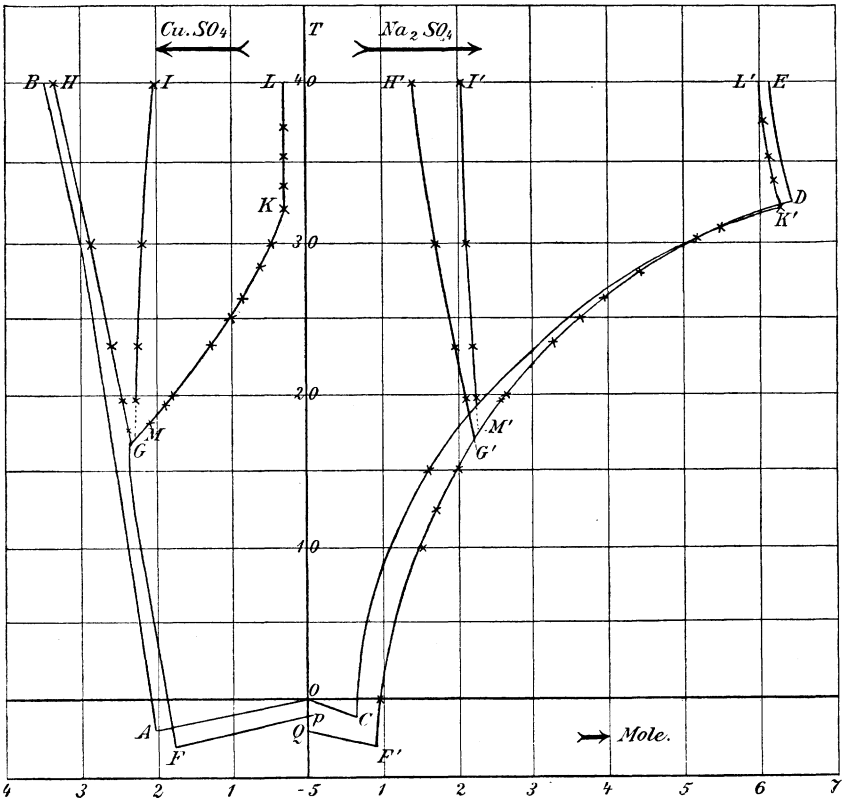


Fig. 1.

der Tabellen entnommen). Es bezieht sich das Feld links von OT auf den Gehalt der Lösungen an Kupfersulfat, das rechte Feld auf ihren

[1]) Im Gegensatz zu der üblichen Darstellungsweise habe ich die Temperaturaxe vertikal gestellt, weil ich glaube, dass in dieser Weise die Gleichartigkeit der den beiden Salzen entsprechenden Zeichenfelder am besten zum Ausdruck kommt.

Gehalt an Natriumsulfat. Die mit den gleichen (durch Indizes unterschiedenen) Buchstaben bezeichneten Kurven gehören derselben Lösung an. (Auf der Temperaturaxe OT ist $1^0 = 2$ mm; 1 Mol $= 1$ cm.)

Zum Vergleiche sind in die Figur aufgenommen: die Löslichkeitskurve des Kupfersulfats AB, beginnend mit dem kryohydratischen Punkte A (-2^0), und ferner die Löslichkeitskurve des Natriumsulfats CDE mit dem kryohydratischen Punkte C ($-1{\cdot}2^0$) und dem Umwandlungspunkt ($Na_2SO_4.10H_2O \rightleftarrows Na_2SO_4 + 10H_2O$) D bei $32{\cdot}4^0$. Im übrigen geben die durch Buchstaben ohne Index bezeichneten Kurven (linkes Feld) den Kupfersulfatgehalt, die durch Buchstaben mit Index bezeichneten (rechtes Feld) den Natriumsulfatgehalt der gesättigten Lösungen an. Es bezieht sich:

FG und $F'G'$ auf gleichzeitige Sättigung an $CuSO_4.5H_2O$ und $Na_2SO_4.10H_2O$;

GH und $G'H'$ auf gleichzeitige Sättigung an Doppelsalz und $CuSO_4.5H_2O$;

MI und $M'I'$ auf Sättigung an reinem Doppelsalz;

GK und $G'K'$ auf gleichzeitige Sättigung an Doppelsalz und $Na_2SO_4.10H_2O$;

KL und $K'L'$ auf gleichzeitige Sättigung an Doppelsalz und Na_2SO_4.

F (F') ist der kryohydratische Punkt der an $CuSO_4.5H_2O$ und $Na_2SO_4.10H_2O$ gesättigten Lösung, dessen Lage nur schätzungsweise bestimmt wurde.

G (G') ist der Punkt, bei dem zuerst Doppelsalz auftritt; hier sind im Gleichgewicht: Doppelsalz, $Na_2SO_4.10H_2O$ und $CuSO_4.5H_2O$ mit der gesättigten Lösung.

M (M') ist der Endpunkt des Umwandlungsintervalles; von hier an aufwärts existieren gesättigte Lösungen, die als Bodenkörper reines Doppelsalz haben [1].

K (K') ist der Umwandlungspunkt des Natriumsulfatdekahydrats in Anhydrid bei Gegenwart von Doppelsalz.

AO, resp. CO sind die Kurven der Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen von $CuSO_4.5H_2O$, resp. $Na_2SO_4.10H_2O$.

---

[1] Der Punkt M(M') wurde experimentell nicht genau ermittelt, vielmehr liegen direkte genaue Bestimmungen der Lage von MI ($M'I'$) abwärts nur bis $19{\cdot}5^0$ vor. M(M') lässt sich aber graphisch leicht ermitteln, da es der Punkt ist, bei dem die im Doppelsalz und einem der Einzelsalze gesättigte Lösung die gleiche Anzahl Moleküle $CuSO_4$ und Na_2SO_4 enthält. Kein Punkt der Kurve GH ($G'H'$) erfüllt diese Bedingung, deswegen muss M(M') auf GK ($G'K'$) liegen.

Hosted by Google

FP, resp. *F′Q* sind die entsprechenden Kurven der Lösungen, die an $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$, resp. $CuSO_4 . 5\,H_2O$ gesättigt sind und steigende Mengen des anderen Salzes enthalten (bis zur Sättigung an beiden Salzen in $F(F')$.

Die Löslichkeitsbestimmungen bestätigen durchaus die in Abschnitt II dargestellten Ergebnisse. Bis gegen 16·7° existiert nur eine Löslichkeitskurve und dementsprechend nur zwei feste Phasen; oberhalb dieser Temperatur dagegen sind zwei Kurven vollständigen Gleichgewichtes vorhanden, es muss also zu den vorhandenen Bodenkörpern ein dritter — das Doppelsalz — hinzugetreten sein. Es finden somit auch die qualitativ richtigen aber falsch interpretierten Beobachtungen Massol und Maldès eine hinreichende Aufklärung.

Mit Hilfe dieser Löslichkeitsbestimmungen ist es auch möglich, die genaue Umwandlungsformel des Natriumsulfat—Kupfersulfatgemisches in Doppelsalz und gesättigte Lösung zu berechnen. Beim Umwandlungspunkte ist nach der Fig. 1 die Zusammensetzung der Lösung:

$$100 \text{ Mole } H_2O + 2{\cdot}34 \text{ Mole } CuSO_4 + 2{\cdot}21 \text{ Mole } Na_2SO_4 .$$

Daraus lässt sich die folgende Umwandlungsformel finden:

$$Na_2SO_4 . 10\,H_2O + 1{\cdot}018\,CuSO_4 . 5\,H_2O = 0{\cdot}697\,Na_2SO_4 . CuSO_4 . 2\,H_2O + \\ + 0{\cdot}137\,(100\,H_2O + 2{\cdot}34\,CuSO_4 + 2{\cdot}21\,Na_2SO_4),$$

die man zweckmässiger in der folgenden Form schreibt:

$$Na_2SO_4 . 10\,H_2O + CuSO_4 . 5\,H_2O = 0{\cdot}685\,Na_2SO_4 . CuSO_4 . 2\,H_2O + \\ + 0{\cdot}0175\,Na_2SO_4 . 10\,H_2O + 0{\cdot}135\,(100\,H_2O + 2{\cdot}34\,CuSO_4 + 2{\cdot}21\,Na_2SO_4).$$

Man erkennt hieraus, wie schon die Figur ergiebt, dass aus einem äquimolekularen Gemisch von Natriumsulfatdekahydrat und Kupfersulfatpentahydrat beim Umwandlungspunkt neben der gesättigten Lösung ausser dem Doppelsalz auch Natriumsulfat als Bodenkörper zunächst bestehen bleibt.

Das Bild der Löslichkeitsbestimmungen zeigt einige Eigentümlichkeiten, die einer kurzen Besprechung bedürfen:

1. Zunächst fällt der fast geradlinige Verlauf der Kurven *GH*, *G′H′*, *MI* und *M′I′* auf, den man sonst nur bei der Etardschen Darstellung von Löslichkeiten (g Substanz in 100 g Lösung) antrifft; er erklärt sich einfach dadurch, dass bei allen Temperaturen in 100 g Lösung angenähert die gleiche Wassermenge enthalten ist, so dass die hier benutzte Darstellung sich zufälliger Weise von der Etardschen nur durch einen Proportionalitätsfaktor unterscheidet.

Hosted by Google

2. Sehr auffällig ist es, dass — entgegen der Nernstschen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung gleichioniger Salze — die Löslichkeit des Natriumsulfats bei Gegenwart von Kupfersulfat — als solches oder in Form von Doppelsalz — grösser ist als ohne diesen Zusatz. — Diese Thatsache hatte bereits Diacon[1]) aufgefunden, dessen Löslichkeitsbestimmungen bei höheren Temperaturen allerdings ebenso wie die von Massol und Maldès nicht richtig sind. Die Löslichkeitszunahme findet ihre Erklärung durch Doppelsalzbildung in der Lösung. Es ist anzunehmen, dass auch bereits unterhalb der „Bildungstemperatur“ des Doppelsalzes in der Lösung Doppelsalzmoleküle vorhanden sind, deren Konzentration aber erst bei der Umwandlungstemperatur so gross wird, dass die Lösung daran gesättigt ist, d. h. dass festes Doppelsalz auftritt. Demnach wäre der Umwandlungspunkt zu betrachten als niedrigste oder höchste Temperatur, bei der die Lösung an Doppelsalz gesättigt ist. „Löslichkeitsbeeinflussung“ und „Doppelsalzbildung“ wirken also im entgegengesetzten Sinne, und falls letzterer Einfluss grösser ist als ersterer, wird eine Erhöhung der Löslichkeit eines Salzes bei Zusatz eines anderen gleichionigen Salzes stattfinden können, auch dort, wo festes Doppelsalz in Berührung mit Lösung nicht bestehen kann — vorausgesetzt natürlich, dass überhaupt Doppelsalzbildung möglich ist.

3. Das „Umwandlungsintervall“ ist beim Natriumkupfersulfat ausserordentlich klein. Der Endpunkt desselben (M, M') wurde zwar nicht experimentell bestimmt (und deswegen ist auch das untere Ende der Kurve $MI(M'I')$ nicht ausgezogen); er liess sich aber in der bereits angegebenen Weise leicht finden. Begründet ist die geringe Grösse des Umwandlungsintervalles durch die Thatsache, dass bereits beim Umwandlungspunkt angenähert die gleiche Anzahl von Molekülen Kupfersulfat und Natriumsulfat in Lösung ist.

4. Die Meyerhoffersche Regel[2]), wonach bei Umwandlungserscheinungen die Löslichkeitskurve des unverändert am Boden bleibenden Körpers keinen scharfen Knick zeigt, konnte auch im vorliegenden Falle durchweg bestätigt werden: a. beim Übergang von $CuSO_4.5H_2O + Na_2SO_4.10H_2O$ in Doppelsalz $+ CuSO_4.5H_2O$ in Bezug auf den Kupfersulfatgehalt (Punkt G); b. beim Übergang von $CuSO_4.5H_2O + Na_2SO_4.10H_2O$ in Doppelsalz $+ Na_2SO_4.10H_2O$ in Bezug auf den Natriumsulfatgehalt (Punkt G'); c. bei der Umwandlung $Na_2SO_4.10H_2O +$ Doppelsalz in $Na_2SO_4 +$ Doppelsalz in Bezug auf den Kupfersulfatgehalt (Punkt K).

---

[1]) Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1866, S. 62.

[2]) Diese Zeitschr. **5**, 120 (1890).

Hosted by Google

5. Auffallend kann es erscheinen, dass die Umwandlung des Natriumsulfatdekahydrats in das Anhydrid nach den Löslichkeitsbestimmungen nur wenige Zehntelgrade (bei 32°) unterhalb der Umwandlungstemperatur des reinen Salzes (32·4°) erfolgt. Die Ursache hierfür ist zu suchen in der sehr kleinen Löslichkeit des Doppelsalzes bei Gegenwart von Natriumsulfat bei Temperaturen oberhalb 30°. — Der Punkt *K'* liess sich auch thermometrisch gut bestimmen, und zwar ergaben sich bei verschiedenen Einstellungen, die in der üblichen Weise ausgeführt wurden, die Werte: 31·9, 32·0, 32·1°, im Mittel also 32·0°.

Die Isothermen.

Aus den oben angeführten Löslichkeitsbestimmungen sind leicht die Isothermen zu konstruieren. In Fig. 2 habe ich diese Kurven für 0, 16·7, 20, 30 und 40·15° — zum Teil etwas schematisch — gezeichnet.

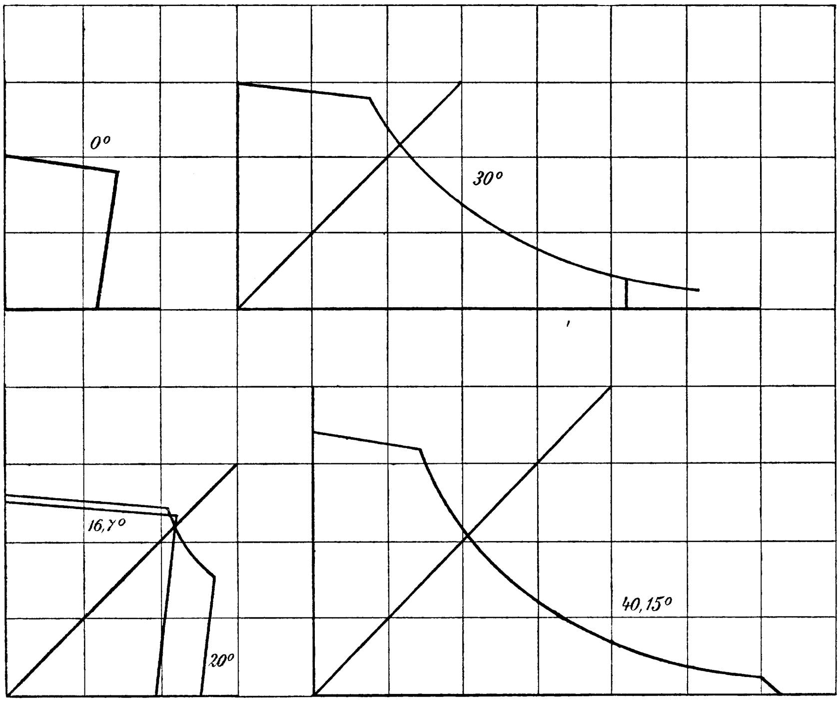


Fig. 2.

Bei den beiden letzteren wurden noch die Löslichkeitsbestimmungen der Tabelle 5 herangezogen. Der Natriumsulfatgehalt der Lösungen ist Abscisse, der Kupfergehalt Ordinate.

Hosted by Google

IV. Beziehungen des Natriumkupfersulfats zu analogen Salzen.

Es existiert bekanntlich eine grössere Anzahl von Doppelsalzen des Kaliumsulfats und des Ammoniumsulfats mit den Sulfaten der zweiwertigen Metalle (*Mg*, *Zn*, *Cd*, *Cu*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Mn*) vom Typus $R_2'SO_4.R''SO_4.6H_2O$, die alle miteinander isomorph sind, ebenso wie auch viele der einfachen Sulfate ($R''SO_4.7H_2O$) Isomorphie zeigen, von der jedoch besonders ausgenommen ist das trikline $CuSO_4.5H_2O$. Im Gegensatz zu diesen sehr ausführlich untersuchten Kalium- und Ammoniumdoppelsalzen weiss man von entsprechenden Verbindungen der Sulfate der zweiwertigen Metalle mit Natriumsulfat nur sehr wenig. Lediglich das Natriummagnesiumsulfat ist eingehender studiert worden, es ist das als Astrakanit mit 4 Mol. Wasser und als Löweït mit 2 Mol. Wasser auftretende Mineral. Aus der obigen Untersuchung geht nun hervor, dass ein dem Astrakanit entsprechendes Kupfersalz mit 4 Mol. Wasser nicht existiert. Sehr nahe der Temperatur (21°), wo die Reaktion:

$$Na_2SO_4.10H_2O + MgSO_4.7H_2O = Na_2SO_4.MgSO_4.4H_2O + 13H_2O$$

vor sich geht, erfolgt beim Kupfersulfat die Reaktion:

$$Na_2SO_4.10H_2O + CuSO_4.5H_2O = Na_2SO_4.CuSO_4.2H_2O + 13H_2O,$$

bei der also die gleiche Wassermenge abgespaltten wird. Diese Erscheinung hängt sicherlich eng damit zusammen, dass auch das Kupfersulfat bei gewöhnlicher Temperatur zwei Moleküle Wasser weniger enthält, als die meisten der übrigen Sulfate $R''SO_4.7H_2O$. Begründet wird diese Auffassung noch dadurch, dass ich gefunden habe, dass auch die Doppelsalze von $NiSO_4.7H_2O$, $CoSO_4.7H_2O$ und $FeSO_4.7H_2O$ mit Natriumsulfat, deren Bildungstemperatur gleichfalls in der Nähe von 20° liegt, mit 4 Molekülen Wasser krystallisieren. Es bleibt also die Individualität des Kupfersulfats in seinem Natriumsulfatdoppelsalz gewahrt, während es sich in den wesentlich stabileren Kalium- und Ammoniumsalzen dem allgemeinen Typus anpasst. Ob ähnliches für Kadmiumsulfat ($CdSO_4 + {}^8/_3 H_2O$) und für Mangansulfat ($MnSO_4 + 5H_2O$) zutrifft, soll demnächst untersucht werden.

Zusammenfassung.

1. Kupfersulfat und Natriumsulfat vereinigen sich zu einem oberhalb 16·7° in Gegenwart von Lösung beständigem Doppelsalz $CuSO_4.Na_2SO_4.2H_2O$. Es wurden die Löslichkeitsverhältnisse des letzteren auch in Gegenwart der Einzelsalze festgestellt.

2. In Gegenwart von Kupfersulfat ist die Löslichkeit des Natriumsulfatdekahydrats grösser als die des reinen Salzes.

Hosted by Google

Nachschrift.

Herr Dr. O. Kröhnke in Hamburg hatte die Liebenswürdigkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, dass bereits ein natürlich vorkommendes Natriumkupfersulfat — der Kröhnkit — bekannt ist.

Der Kröhnkit hat die Zusammensetzung $NaSO_4.CuSO_4.2H_2O$, ist also identisch mit dem von mir künstlich dargestellten Doppelsalz. Er krystallisiert monoklin, in langgezogenen prismatischen Krystallen, namentlich begrenzt von ∞P und $\not{P}\infty$, wohl auch von P und $\infty\not{P}\infty$. Dieser Beschreibung entsprechen, soweit man dies ohne Messungen beurteilen kann, die oben charakterisierten Krystalle.

Der Kröhnkit wurde von dem Vater des Genannten, Herrn Dr. B. Kröhnke, bei Calama in der Wüste Atacama mit Kupferkies und Gelbeisenerz gefunden und von Domeyko zuerst beschrieben und benannt.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Juli 1902.

Hosted by Google

Die molekulare Verminderung der Krystallisations-Geschwindigkeit durch Zusatz von Fremdstoffen.

Von

Edgar von Pickardt.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Inhalt: 1. Einleitung. — 2. Historischer Teil. — 3. Methodischer Teil. — 4. Resultate und experimentelle Belege. — 5. Schlussbetrachtungen.

1. Einleitung.

Während es bis jetzt noch nicht gelungen ist, einen in krystallinischer Form befindlichen Stoff über seinen Schmelzpunkt hinaus zu erwärmen, ohne dass derselbe schmilzt, kann man dagegen einen im flüssigen Zustande befindlichen Stoff mehr oder weniger tief unter seinen Schmelz-, resp. Erstarrungspunkt abkühlen, ohne dass derselbe freiwillig erstarrt. Eine solche im metastabilen Gebiet befindliche Schmelze zeigt, wie gesagt, freiwillig keine Neigung, in die krystallinische Form überzugehen; bringt man jedoch dieselbe mit einer geringen Spur der festen Phase in Berührung, so tritt sofort Krystallisation ein, die sich von dem Punkte aus, an dem die Infektion stattgefunden hatte, unaufhaltsam über die ganze Schmelze erstreckt. Die Geschwindigkeit, mit der die Krystallisation fortschreitet, ist bei den einzelnen Stoffen eine sehr verschiedene; bei manchen ist sie so klein, dass mit blossem Auge ein Fortschreiten kaum beobachtet werden kann, bei anderen dagegen so gross, dass man derselben kaum mit dem Auge zu folgen vermag. Gemessen wird die Krystallisations-Geschwindigkeit (kurz mit K. G. bezeichnet) in der Weise, dass man in der geschmolzenen und unterkühlten Substanz, welche sich in mehr oder weniger engen Glasröhren befindet, an einem Punkte durch Impfung die Krystallisation auslöst und dann die Zeit misst, in der die meist sehr deutlich sichtbare Grenze zwischen fest und flüssig sich um eine bestimmte, durch zweckmässig angebrachte Marken kenntliche Strecke verschiebt. Ausgedrückt wird die K. G. gewöhnlich in Millimetern pro Minute, und auch in vorliegender Arbeit habe ich mich dieser Masseinheiten bedient.

Hosted by Google

Die bisherigen Untersuchungen lassen erkennen, dass die K. G. für jeden einzelnen Stoff ihren ganz bestimmten Wert hat, dass also die K. G. gleich der Schmelz- und Siedetemperatur eine physikalische Konstante ist, die zur Charakterisierung der chemischen Individuen, namentlich der organischen Verbindungen gebraucht werden kann.

Die Bestimmung der für jeden Stoff charakteristischen K. G. ist aber nicht ganz leicht auszuführen, da nach den bisherigen Untersuchungen schon geringe Mengen gelöster fremder Stoffe die K. G. des zu untersuchenden Stoffes um einen ganz beträchtlichen Bruchteil derselben verkleinern.

Auf Vorschlag von Prof. Ostwald und im Anschluss an dessen eigene, nicht veröffentlichte Untersuchungen über die K. G. führte ich vorliegende Arbeit aus, um festzustellen, welchen Einfluss Zusätze von verschiedenen Stoffen auf die K. G. der reinen Substanz ausüben, und um speziell Klarheit darüber zu schaffen:

1. in welcher Weise die Verminderung der K. G. einer reinen Substanz von den speziellen Eigenschaften der zugesetzten Stoffe abhängig ist, und

2. in welchem Verhältnis die Verminderung der K. G. zur Konzentration der zugesetzten Fremdstoffe steht.

2. Historischer Teil.

Bevor ich zu den Resultaten meiner eigenen Untersuchungen übergehe, will ich noch kurz über das in der Litteratur bereits vorhandene, experimentell festgestellte Thatsachenmaterial berichten. Auf die manches Mal sich daran schliessenden, auf hypothetischen Grundlagen fussenden, theoretischen Überlegungen, will ich hier jedoch nicht näher eingehen, da sie weder zu einer befriedigenden Erklärung der behandelten Thatsachen geführt haben, noch zu meiner Arbeit in direkter Beziehung stehen; auch würde ein Referat über die oft sehr verwickelten Auseinandersetzungen an dieser Stelle zu umfangreich ausfallen. Da für alle citierten Arbeiten Litteraturnachweise gegeben sind, so ist es jedem, der sich dafür interessiert, möglich, die betreffenden Arbeiten im Original zu studieren.

Die ersten Messungen von K. G. sind von Gernez ausgeführt worden. Er bestimmte die K. G. von Phosphor[1]) und Schwefel[2]) und fand, dass dieselbe in ein und demselben Rohre an allen Stellen gleich gross

[1]) Compt. rend. **95**, 1278 (1882).
[2]) Compt. rend. **97**, 1298. 1366. 1433 (1884).

war, und dass die K.G. mit dem Grade der Überkaltung wuchs. Für den Schwefel konstatierte Gernez noch eine Abhängigkeit der K.G. von der Zahl der vorausgegangenen Schmelzungen und Krystallisationen und der Zeit, während welcher der Schwefel flüssig erhalten wurde.

Als zweiter hatte sich Moore[1]) mit der Messung von K.G. beschäftigt, und zwar führte er seine Untersuchungen in U-förmigen Röhren mit Eisessig und Phenol aus. Durch Versuche mit Eisessig stellte er fest, dass die Krystallisation mit stets gleicher Geschwindigkeit im Rohre fortschreitet, und dass die K.G. vom Röhrendurchmesser unabhängig ist (Moore benutzte Röhren mit 1, 3 und 7 mm Durchmesser). Weiter konstatierte er, dass die K.G. mit steigender Überkaltung grösser wird, und dass die K.G. des Phenols durch Zusatz von Wasser und Kresol ganz bedeutend verzögert wurde.

In einer Abhandlung: „Über die Unterkühlung von Flüssigkeiten", bestimmte Tumlirz[2]) die K.G. des Wassers bei verschiedenen Temperaturen. Er fand, dass die K.G. mit dem Grade der Unterkühlung stetig und sehr rasch zunehme. Den höchsten Wert beobachtete er bei $-4 \cdot 6^0$ und fand da die K.G. zu 1324 mm pro Minute. Bei noch tieferen Temperaturen stellte er keine Versuche an. Auf Grund theoretischer Überlegungen schloss er, dass die Menge der erstarrten Krystalle der Unterkühlung proportional sein müsse.

Die umfangreichsten Arbeiten auf diesem Gebiet rühren von Tammann und seinen Mitarbeitern Friedländer und Bogojawlenski her. Tammann[3]) stellte zuerst die Thatsache fest, dass die K.G., nachdem sie anfangs mit steigender Unterkühlung zugenommen hat, bei einer gewissen Temperatur einen maximalen Wert erreicht, der sich über ein mehr oder weniger ausgebreitetes Temperaturgebiet konstant erhält. Schliesslich sinkt die K.G. bei noch grösser werdender Unterkühlung wieder, und zwar gewöhnlich sehr schnell. Wie spätere Arbeiten gezeigt haben, kann dieser Abfall der K.G. so weit gehen, dass dieselbe praktisch gleich Null wird, und die unterkühlte Schmelze glasige Beschaffenheit annimmt. Tammann erklärte sich anfangs die Thatsache, dass die K.G. nicht sofort ihren maximalen Wert hat, durch nicht völlige Reinheit der Substanz und durch die verschiedene Lagerung der Krystalle im Rohre. Das spätere Abnehmen der K.G. führte er darauf zurück, dass die frei werdende Schmelzwärme nicht mehr genügt, um die Temperatur der Grenzschicht auf die Schmelztemperatur zu heben.

---

[1]) Diese Zeitschr. **12,** 545 (1893).

[2]) Sitzungsberichte der Wiener Akademie **103,** Abt. IIa, 226 (1894).

[3]) Diese Zeitschr. **23,** 326 (1897).

Hosted by Google

In einer gemeinsam ausgeführten Arbeit bestätigten Friedländer und Tammann[1]) die bereits früher festgestellten Thatsachen, dass das Fortschreiten der K. G. innerhalb desselben Rohrs gleichmässig sei, dass die K. G. unabhängig von der Zahl der vorausgegangenen Schmelzungen sei, und dass die K. G. im Gebiet der konstanten maximalen K. G. unabhängig von der Weite der benutzten Röhren sei. Bei Benzoësäureanhydrid als Lösungsmittel beobachteten sie bezüglich der zwei letzten Punkte Unregelmässigkeiten. Bei allen von ihnen untersuchten Stoffen fanden sie, dass bei ca. 15° Unterkühlung die K. G. ihren konstanten maximalen Wert erreicht. Beim Benzophenon (Schmelzpunkt 48·5°) erstreckte sich das Gebiet der konstanten K. G. von 30—0°, und zwar betrug sie dann 55·6 mm pro Minute; beim Benzoësäureanhydrid (Schmelzpunkt 42°) ist die K. G. zwischen 28·5—13·6° konstant und beträgt 30·0—33·3 mm pro Minute.

Eine weitere grössere Experimentaluntersuchung ist von Bogojawlenski[2]) ausgeführt worden. Er bestimmte die K. G. für eine Reihe organischer Substanzen und beobachtete am Benzil, dass die K. G. desselben durch Umkrystallisieren erhöht wurde.

Bogojawlenski hat die erste und bis jetzt einzige quantitative Untersuchung über die Beeinflussung der K. G. durch beigemengte Fremdstoffe ausgeführt, und zwar hatte er Benzil mit Benzophenon und Sulfonal in verschiedenen Konzentrationen verunreinigt und dann die K. G. gemessen. Auf diese Versuche will ich später noch näher zurückkommen.

In einer Abhandlung: „Über die Abhängigkeit der Zahl der Keime von der Temperatur"[3]), bringt Tammann für eine grosse Anzahl von Stoffen Angaben über deren K. G.

Über einige theoretische Fragen und speziell auch über die Ursache der anfänglichen Zunahme der K. G. mit steigender Unterkühlung und über die an der Krystallisationsgrenze herrschende Temperatur erfolgte zwischen Tammann und Küster ein Meinungsaustausch[4]), in welchem Tammann selbst seine anfängliche Annahme, dass das Anwachsen der K. G. mit steigender Unterkühlung durch Verunreinigungen und verschiedene Lagerung der Krystalle hervorgerufen werde, für hinfällig erklärte. Im ersten dieser Aufsätze[5]) giebt Tammann auch noch Resultate

[1]) Diese Zeitschr. **24,** 152 (1897).
[2]) Diese Zeitschr. **27,** 585 (1898).
[3]) Diese Zeitschr. **25,** 441 (1898).
[4]) Diese Zeitschr. **25,** 480 (1898); **26,** 307 (1898); **27,** 222 (1898); **28,** 96 (1899).
[5]) Diese Zeitschr. **26,** 307 (1898).

Hosted by Google

bekannt, die sich auf den Einfluss des Druckes auf die K. G. beziehen, und giebt eine Formel zur Berechnung der Temperatur, bei der die K. G. bei zunehmender Unterkühlung wieder abnehmen muss. In einer weiteren Arbeit[1]) zeigte Tammann, dass die K. G. deshalb anfangs so klein sei, weil die Wärmeabfuhr ungenügend sei, und stellte weiter theoretische Überlegungen an, in denen er die K. G. in Beziehung zur Schmelzwärme und spezifischen Wärme brachte. Weiter bestimmte er die K. G. verschiedener Modifikationen des Benzophenons, Betols, Apiols und Salols und mass die Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Modifikation des Benzophenons in die stabile.

Um die Übersicht über die vorhandene die K. G. behandelnde Litteratur meines Wissens vollständig zu machen, muss noch zweier Arbeiten von Harald A. Wilson Erwähnung gethan werden. In der ersten Arbeit[2]) leitet Wilson auf Grund mehrerer Hypothesen eine Formel ab, die das anfängliche Anwachsen der K. G. mit steigender Unterkühlung zum Ausdruck bringen soll. In der zweiten[3]) bringt Wilson eine Formel, nach der die K. G. direkt proportional der Unterkühlung und umgekehrt proportional der Viskosität der Schmelze sein soll, und sucht deren Richtigkeit an Versuchen mit Benzophenon, Salol und anderen Stoffen zu beweisen. Da diese Arbeiten sich auf hypothetische Grundlagen stützen und auch zu meiner Arbeit in keinem direkten Zusammenhange stehen, begnüge ich mich mit dem blossen Hinweise auf sie.

3. Methodischer Teil.

Während in den oben citierten Arbeiten (mit Ausnahme der von Tumlirz) die K. G.-Bestimmungen in der Weise ausgeführt worden sind, dass U-förmige Röhren mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt wurden, diese zum Schmelzen gebracht und nun die Krystallisation an dem einen Ende durch Impfung ausgelöst wurde, habe ich dagegen meine Versuche nach Prof. Ostwald alle in geraden, kapillaren Glasröhren ausgeführt, mit denen es bedeutend bequemer zu arbeiten ist, als mit U-förmigen, namentlich auch, was die Füllung der Röhren anbetrifft.

Anfangs benutzte ich sehr enge, dünnwandige Röhren von 0·3 bis 0·5 mm äusserem Durchmesser. Dieselben wurden nach dem Ausziehen sofort an beiden Enden zugeschmolzen und erst kurz vor dem Gebrauch wieder geöffnet. Jedoch erzielte ich mit solchen engen Röhren keine

[1]) Diese Zeitschr. **29**, 51 (1899). [2]) Proc. Camb. Phil. Soc. **10**, I, 25.
[3]) Phil. Mag. **5**, 238 (1900).

Hosted by Google

genügend untereinander übereinstimmenden Resultate. Meine Versuche mit solchen Kapillaren haben ergeben, dass der Durchmesser der Röhre möglicherweise einen Einfluss auf die K. G. ausübt, dass dieser eventuelle Einfluss jedoch nicht allein ausschlaggebend sein kann, sondern dass auch noch andere spezifischen Eigenschaften der Röhre in Betracht kommen müssen, da die Änderungen der K. G. mit kleiner werdendem Röhrendurchmesser nicht immer in derselben Richtung liegen, sondern bald war die K. G. bei kleinerem Röhrendurchmesser kleiner, bald jedoch auch grösser als bei Röhren mit grösserem Durchmesser.

Dass aber die K. G. von den spezifischen Eigenschaften der Röhre abhängig ist, geht aus folgenden zwei Versuchen hervor. Ich schob zwei Röhren von verschiedenem Durchmesser so ineinander, dass die Wandung der weiteren Röhre die der engeren auf eine Strecke von ca. 1 cm bedeckte, und verkittete den Zwischenraum zwischen den beiden Wandungen mit Wachs. Eine Verunreinigung des Benzophenons durch das Wachs war ausgeschlossen, auch würde dann vor allem der im weiteren Rohre befindliche Teil der Schmelze davon betroffen worden sein. Die Füllung der Röhren wurde so vollzogen, dass beim Aufsaugen der Schmelze diese zuerst in den engeren Teil des Rohres gelangte, so dass etwaige im engeren Teil befindliche Verunreinigungen mit der emporsteigenden Schmelze in den oberen, weiteren Teil gelangt wären und dort die K. G. vermindert hätten. Mit zwei so ineinander gesteckten und darauf gefüllten Röhren stellte ich Versuche an und fand, dass erstens die K. G. in jedem Teilstücke gleichmässig war, was mit einem weiter unten beschriebenen Registrierapparat festgestellt wurde, und dass zweitens die K. G. im weiteren Teile des Rohrs grösser war als im engeren.

Versuche mit reinem Benzophenon.

Enges Rohr	0·37 mm Durchmesser	K. G.	= 57·15 mm pro Min.
Weites „	0·67 „ „	„	= 60·49 „

Versuch mit Benzophenon + Brenzkatechin.

Enges Rohr	K. G.	= 47·25 mm pro Min.
Weites „	„	= 48·40 „

Schliesslich fand ich, dass auf folgende Weise brauchbare Resultate zu erhalten seien.

Ich benutzte möglichst dünnwandige Glasröhren von 0·8—1·0 mm äusserem Durchmesser, die auf folgende Weise zu den Versuchen vorbereitet wurden. Nachdem dieselben zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure, der etwas Kaliumbichromat zugesetzt war, gereinigt und darauf gründlich mit Wasser ausgespült worden waren, liess ich einige Minuten

Hosted by Google

heissen Wasserdampf durch sie durchströmen. Darauf wurden sie an beiden Enden mit Fliesspapier umwickelt und einige Stunden auf dem Trockentisch bei 70—80° getrocknet. Mit den so vorbereiteten Röhren habe ich gut übereinstimmende Resultate erhalten. Wie aus den weiter unten mitgeteilten Belegen ersichtlich ist, betragen die Abweichungen in den allermeisten Versuchsreihen nicht mehr wie 1—1·5°/₀ vom Mittelwert, in vielen Fällen sind sie noch viel geringer. Eine Abhängigkeit der K. G. vom Durchmesser der Röhren habe ich hier nicht konstatieren können.

Die Versuche selbst wurden in folgender Weise ausgeführt. In einem kleinen, vorher mit Wasserdampf gereinigten und darauf getrockneten, 2·5 cm hohen und 1 cm breiten Glasgefäss in Form eines Glühröhrchens, welches sich in einem kreuzförmigen Halter aus Aluminiumblech befand, wurden die zu untersuchenden Substanzen gewogen, und zwar zuerst diejenige, die als Verunreinigung dienen sollte, und darauf die Grundsubstanz. Darauf wurde das so beschickte Gläschen in einen kleinen Trockenschrank gebracht, dessen Temperatur um 8 bis 10° höher war, als die Schmelztemperatur der Grundsubstanz. Nachdem der Inhalt des Gläschens sich vollständig verflüssigt hatte, und die zugesetzte Verunreinigung völlig in Lösung gegangen war, wurde der Inhalt mittels eines kleinen, aus Glas oder Platindraht gefertigten Rührers sorgfältig umgerührt. Das Füllen der Röhren mit der Schmelze geschah so, dass, während sich das eine Röhrenende in der Schmelze befand, am anderen Ende mittels eines engen Gummischlauches die Schmelze emporgezogen wurde. Dann wurde die Krystallisation an dem einen Ende durch Impfung ausgelöst. Die sich bildenden Krystalle verursachen dann an dem betreffenden Röhrenende einen vollkommenen Verschluss, so dass weder die noch flüssige Schmelze aus dem Rohre herausfliessen, noch das im Beobachtungsgefäss befindliche Wasser in dasselbe eindringen konnte. Nachdem dann so lange gewartet worden war, bis der sich bildende Pfropf von Krystallen eine Länge von ca. 5 mm erreicht hatte, wurde die Röhre in das Beobachtungsgefäss gebracht und nun mit Hilfe einer Anzahl von Ringmarken, welche an letzterem im Abstande von je 1 cm angebracht waren, mittels einer Sekundenuhr (Chronograph) die Zeit gemessen, in welcher sich die Krystallisationsgrenze um eine Anzahl von Zentimetern (gewöhnlich waren es 10 cm) vorgeschoben hatte. Gewöhnlich war diese Grenze zwischen fest und flüssig sehr deutlich sichtbar, nur bei sehr grossen Verunreinigungen war sie manches Mal schwer zu sehen; auch wurde dann öfters eine Ablesung dadurch erschwert, dass aus der bereits erstarrten Krystallmasse regellos längere oder kürzere Krystallnadeln in die Schmelze hineinschossen.

Hosted by Google

Das Beobachtungsgefäss (Fig. 1) bestand aus einer 20 cm langen und 1·3 cm breiten Glasröhre, auf der sich eine Anzahl Ringmarken im Abstande von je 1 cm befanden. Auf dem von mir benutzten Gefäss waren es 12. Das untere, verschlossene Ende lief unten spitz zu, das obere, offene Ende wurde durch einen Kork verschlossen, der in der Mitte durchbohrt war. In dieser Durchbohrung steckte ein kurzes Stück Glasrohr, dessen Lumen so eng gewählt war, dass die Kapillaren gerade noch bequem hineingeschoben werden konnten. Dadurch wurde erzielt, dass letztere sich stets in der Axe des Beobachtungsgefässes und senkrecht zu den Ringmarken befanden. Ausserdem war an das obere und untere Ende des Rohrs seitlich je ein kurzes Stück Glasrohr angesetzt, um den Ein- und Austritt eines Wasserstroms zu ermöglichen. Das Wasser wurde direkt der Leitung entnommen, floss dann durch ein 8 m langes Bleirohr, welches sich aufgerollt in einem Thermostaten befand, dessen Wasser beständig eine Temperatur von 20·0—20·1° hatte, gelangte dann durch die untere Öffnung in das Beobachtungsgefäss und verliess dasselbe durch den oberen Rohransatz.

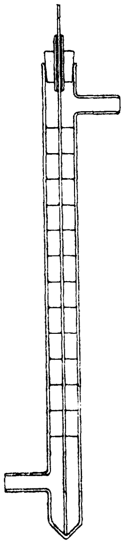


Fig. 1.

Durch wiederholte, auch bei höheren und tieferen Temperaturen als 20° angestellte Versuche wurde festgestellt, dass die Temperaturen im Thermostaten und im Beobachtungsgefäss höchstens um 0·1 bis 0·15° differierten. Das Beobachtungsgefäss stellte also gleichsam einen „sekundären“ Thermostaten vor. Eine solche Übereinstimmung der Temperaturen ist als eine vollständig genügende zu erachten, da nach Friedländer und Tammann die K. G. des Benzophenons zwischen 30 und 0° einen konstanten, maximalen Wert hat. Um festzustellen, ob dieses bei reinem Benzophenon vorhandene konstante Gebiet auch bei verunreinigtem Benzophenon sich findet, bestimmte ich die K. G. für mit 8 Molen Benzoësäure auf 100 Mole Benzophenon verunreinigte Substanz und ausserdem auch noch für reines Benzophenon bei verschiedenen Temperaturen, und zwar zwischen 8 und 35°. Es stellte sich heraus, dass das Gebiet der konstanten, maximalen K. G. bei verunreinigtem Benzophenon etwas kleiner ist, als bei reinem, und sich nur zwischen 18 und 30° findet. Die Kurve (Fig. 2) verläuft augenscheinlich nicht völlig geradlinig, sondern scheint schwach gekrümmt zu sein mit einem zwischen 20 und 25° liegenden Maximum. Eine gleiche schwache Krümmung der Temperaturkurve scheint auch beim reinen Benzophenon vorhanden zu sein. Mit Sicherheit kann man aber dieses nicht behaupten, da die Abweichungen die Versuchsfehler kaum übersteigen.

Hosted by Google

Für die einzelnen Temperaturen erhielt ich folgende Werte für die K. G. bei reinem und bei verunreinigtem Benzophenon, und zwar sind die gegebenen Zahlen Mittelwerte aus je drei Bestimmungen. Bei 20° sind es Mittelwerte aus zehn und zwölf Versuchen, da bei jeder neu hergestellten Mischung Kontrollbestimmungen bei 20° gemacht wurden.

Reines Benzophenon.

Temp.	K. G.
8·0°	58·21
12·5°	58·91
16·0°	59·19
20·0°	59·58
23·0°	58·97
26·0°	57·85
30·0°	50·35
35·0°	27·36

100 Mole Benzophenon + 8 Mole Benzoësäure.

Temp.	K. G.
8·0°	11·91
10·0°	12·96
13·0°	14·21
16·7°	15·55
18·5°	15·88
20·0°	15·87
23·0°	16·00
25·0°	15·86
30·0°	15·61
35·0°	7·91

Mittelwert aus vier Versuchsreihen: 15·79, 15·85, 15·93, 15·90

Da nochmals festgestellt werden sollte, ob die Krystallisation namentlich auch bei verunreinigtem Benzophenon mit stets gleicher Geschwindigkeit im Rohre fortschreitet, und da es schwer war, bei schnell verlaufenden Krystallisationen mit der Sekundenuhr bei jedem Zentimeterteilstrich eine einigermassen genaue Ablesung zu machen, ohne die Uhr zu arretieren, so wurde ein Registrierapparat gebaut, der es ermöglichte, die Zeit graphisch zu fixieren, in der sich die Krystallisationsgrenze um je 1 cm vorgeschoben hatte.

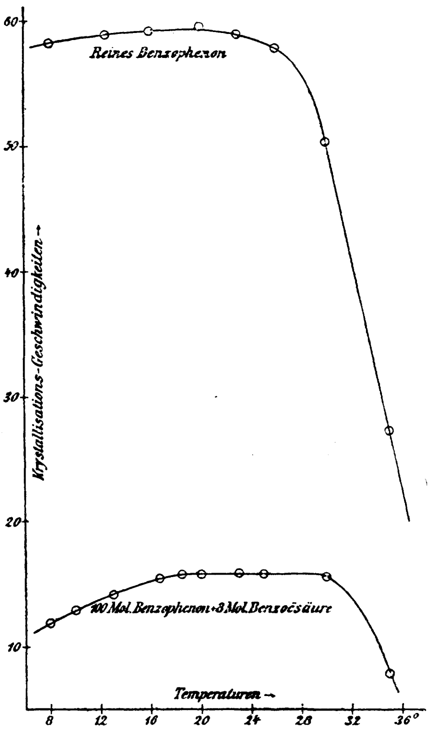


Fig. 2.

Die Konstruktion dieses Apparats war, wie aus der umstehenden schematischen Zeichnung (Fig. 3) zu ersehen ist, folgende:

P ist das Pendel einer gewöhnlichen Schwarzwälder Wanduhr, dessen Länge so reguliert war, dass es in einer Sekunde eine Doppelschwingung ausführte. In Intervallen von je einer Sekunde kam zwischen

dem am Pendel angebrachten, hakenförmig gebogenen und deshalb federnden Platindraht D und einem feststehenden, jedoch regulierbaren Platinstift S ein Kontakt zustande, wodurch ein vom Akkumulator E erzeugter Strom für einen Moment geschlossen wurde. Der Strom floss vom Akkumulator durch das Pendel, den Platinkontakt DS, darauf durch die Spulen des Elektromagneten M und kehrte dann zum Akkumulator zurück. Der den Elektromagneten erregende Strom konnte aber auch noch unabhängig vom Pendel durch den Taster T geschlossen werden. Wenn ein Stromschluss zustandekam, so wurde vom Elektromagneten der Anker A angezogen. Dieser war mit einem langen Hebelarm versehen, dessen unteres Ende eine mit einer wässerigen Farblösung gefüllte Glasfeder F trug. An dieser Feder wurde mittels des Riemenantriebes K um die Rollen R_1 R_2 R_3 R_4 herum ein endloser, 27 mm breiter Papierstreifen *Str* langsam vorbei gezogen, auf dem die Feder einen ununterbrochenen Strich zeichnete; bei Stromschluss machte die Feder aber einen Ausschlag, welcher auf dem Papierstreifen in Form einer aus der geraden Linie hervorragenden Zacke fixiert wurde (Fig. 4).

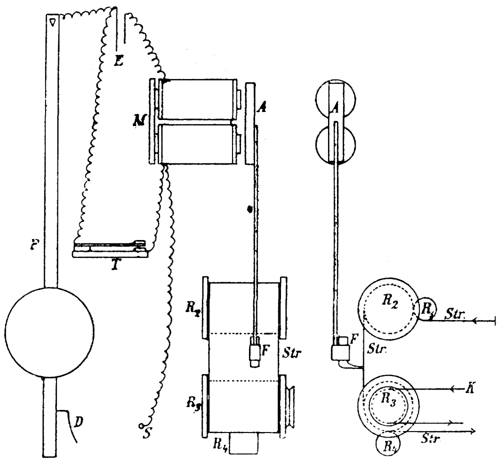


Fig. 3.

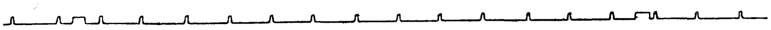


Fig. 4.

Da die durch das Pendel bewirkten Stromschlüsse nur sehr kurze Zeit, die mit der Hand durch Drücken des Tasters hervorgerufenen aber längere Zeit dauerten, so konnte man aus der Breite der Zacken feststellen, ob der Strom auf die erste oder die zweite Art zustandekam. Auf der Fig. 4 sind diese Unterschiede deutlich zu sehen. Sollte nun eine K. G.-Bestimmung registriert werden, so wurde die Uhr in Gang gebracht, und damit das Pendel in Schwingungen versetzt. Durch die nach je einer Sekunde zustandekommenden Kontakte wurde auf dem

Hosted by Google

Streifen eine Zacke gezeichnet; jedesmal, wenn die Krystallisation um 1 cm vorgeschritten war, wurde durch den Taster auf kurze Zeit der Strom geschlossen, und die Feder zeichnete wieder eine, aber etwas breitere Zacke. Auf diese Weise konnte man auf 0·2 — 0·3 Sekunden genau die Zeit ermitteln, die zum Vorrücken der Krystallisationsgrenze um je 1 cm erforderlich war.

Es zeigte sich nun, dass die K. G. in allen Teilen der Röhre fast genau dieselbe war, eine ausgesprochene Abnahme oder Zunahme der K. G. mit fortschreitender Krystallisation habe ich nicht konstatieren können. Ich gebe von den zahlreichen Registrierungen eine Anzahl wieder, die dieses bestätigen, und zwar mit reinem Benzophenon und mit Benzophenon, welches mit Resorcin und Brenzkatechin verunreinigt war. Die Zahlen bedeuten die zum Auskrystallisieren von je 1 cm erforderliche Zeit in Sekunden.

Reines Benzophenon.

10·2	10·3	10·3	10·3	10·2
10·0	10·4	10·3	10·3	10·2
10·1	10·3	10·3	10·2	10·4
10·0	10·3	10·3	10·4	10·3
10·0	10·5	10·2	10·3	10·3
10·0	10·2	10·3	10·4	10·2
10·0	10·4	10·3	10·3	10·3
10·0	10·3	10·2	10·2	10·3
9·9	10·4	10·4	10·1	10·3
10·1	10·2	10·2	10·3	
10·0	10·3	10·3		

Benzophenon + Resorcin		Benzophenon + Brenzkatechin			
15·5	15·7	14·6	14·4	15·1	15·2
15·5	15·6	14·8	14·1	14·8	15·0
15·6	15·6	14·6	14·2	14·9	15·3
15·7	15·6	14·6	14·3	15·0	15·1
15·7	15·7	14·7	14·5	14·9	15·3
15·7	15·7	14·6	14·3	15·0	15·5
15·8	15·6	14·5	14·3	14·8	15·3
15·5	15·6	14·4	14·1	14·9	15·5
15·7	15·7	14·4	14·3	14·8	15·3
15·7	15·9	14·6	14·3	15·1	15·3
	15·5	14·7	14·1	15·0	15·7

Bei grösseren Verunreinigungen geht die Krystallisation so langsam vor sich, dass man auch an der Sekundenuhr bequem ablesen kann, in wieviel Sekunden je 1 cm von der Krystallisationsgrenze zurückgelegt ist. Ich lasse hier einige Beispiele folgen.

Hosted by Google

100 Mole Benzophenon +					
8 Mole Resorcin	4 Mole Resorcin		4 Mole Benzil	2 Mole Benzil	8 Mole Benzoësäure
142·0	44·0	46·0	23·0	17·0	38·0
140·0	43·0	45·0	22·0	16·0	37·0
130·0	42·0	45·0	22·0	15·0	38·0
140·0	43·0	46·0	22·0	17·0	38·0
135·0	42·0	46·0	22·0	17·0	37·0
135·0	43·0	45·0	22·0	16·0	39·0
135·0	42·0	45·0	22·0	16·0	37·0
	43·0	45·0	22·0	16·0	38·0
	42·0	45·0	22·0	17·0	38·0
	42·0				39·0

Die Zahlen bedeuten die zum Fortschreiten der Krystallisationsgrenze um je 1 cm nötigen Sekunden.

Aus den angeführten Beispielen ist wohl zu ersehen, dass die Krystallisation in der derselben Röhre gleichmässig fortschreitet, und daher habe ich mich begnügt, mit der Sekundenuhr die Zeit zu messen, in der die Krystallisation um 10 cm insgesamt fortgeschritten war.

4. Resultate und experimentelle Belege.

Bevor ich auf die Ergebnisse meiner Untersuchungen im speziellen näher eingehe, muss ich zuerst die Resultate derselben ganz im allgemeinen besprechen, da sonst die Art und Weise, wie ich die in den weiter unten folgenden Tabellen enthaltenen charakteristischen Konstanten berechnet habe, unverständlich sein würde.

Meine Untersuchungen haben hauptsächlich folgende zwei Thatsachen klar gestellt:

1. dass die Verminderung der K. G. durch den Zusatz von Fremdstoffen eine kolligative Eigenschaft ist, d. h., dass äquimolekulare Mengen der verschiedenen zugesetzten Fremdstoffe die K. G. der reinen Grundsubstanz um den gleichen Betrag verzögern; Voraussetzung ist dabei natürlich, dass die zugesetzten Fremdstoffe sich in der Grundsubstanz völlig auflösen;

2. dass die Verminderung der K. G. der reinen Grundsubstanz proportional ist der Quadratwurzel der Konzentration der Verunreinigung; die Formel lautet also:

$$V = G_R - G_n = k\sqrt{C_n},$$

wobei die Buchstaben folgende Bedeutung haben:

V = Verminderung der K. G. der reinen Substanz,
G_R = K. G. der reinen Grundsubstanz,
G_n = K. G. der verunreinigten Substanz,

Hosted by Google

C_u = die Konzentration der Verunreinigung ausgedrückt durch den Molenbruch,

k = eine Konstante, die für die gleiche Grundsubstanz bei Zusatz von äquimolekularen Mengen verschiedener Verunreinigungen den gleichen Wert hat.

Der Stoff, den ich hauptsächlich bei meinen Versuchen als Grundsubstanz benutzte, war Benzophenon, und zwar die stabile, bei 49° schmelzende Modifikation. Später machte ich noch mehrere Versuche mit Benzoësäureanhydrid als Grundsubstanz. Das von mir als Ausgangsmaterial benutzte Benzophenonpräparat, welches dem Institut von den Höchster Farbwerken in dankenswerter Weise unentgeltlich zur Verfügung gestellt worden war, war nicht besonders rein. Die K. G. betrug im Mittel 47·7 mm pro Minute. Friedländer und Tammann hatten bei ihren Untersuchungen die K. G. des Benzophenons im Maximum zu 55·6 mm bestimmt.

Die Reinigung des Präparats war nicht ganz leicht. Schliesslich gelang es mir, nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol ein fast ganz farbloses Präparat zu erhalten, dessen K. G. sich durch nochmaliges Umkrystallisieren nicht mehr erhöhte. Jedoch hafteten an den Krystallen noch Reste vom Lösungsmittel (was man am Geruch nach Alkohol erkennen konnte), die nur schwierig zu entfernen waren. Eine Destillation unter vermindertem Druck half nichts, die K. G. wurde sogar noch etwas kleiner; es hatte also wahrscheinlich eine geringe Zersetzung bei der Destillation stattgefunden. Eine weitere Reinigung nahm ich in der Weise vor, dass ich das Benzophenon schmolz und ca. eine Stunde bei 150° erhitzte. Darauf liess ich nach Erkalten ungefähr die Hälfte des Benzophenons auskrystallisieren und goss den noch flüssigen Teil der Schmelze von den Krystallen ab. Auf diese Weise erhielt ich das Präparat, welches ich zu meinen Versuchen benutzte, und welches ich stets im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrte. Nach ungefähr dreimonatlichem Stehen im Exsikkator hatte das Präparat eine K. G. von 59·35 mm pro Minute. Als ich nach Abschluss meiner Untersuchungen die K. G. nochmals genau bestimmte, zeigte es sich, dass sie noch etwas (um ca. $^1/_2$ $^0/_0$) grösser geworden war, die K. G. betrug nämlich im Mittel aus 16 Versuchen 59·58 mm pro Minute.

Diese Inkonstanz und dieses Anwachsen der K. G. macht es höchst wahrscheinlich, dass das Benzophenon noch etwas Alkohol oder Wasser enthalten hatte, welches durch das beständige Stehen über konzentrierter Schwefelsäure teilweise entfernt worden war. Man kann also nicht behaupten, dass das Benzophenon absolut rein sei, sondern es ist wohl

Hosted by Google

höchst wahrscheinlich, dass das Präparat noch geringe Mengen von Alkohol oder Wasser enthält. Folglich muss auch die K. G. der absolut reinen Substanz noch grösser sein.

Theoretisch müsste sich die unbekannte, maximale K. G. des absolut reinen Benzophenons und die noch im Präparat enthaltene, in Molen ausgedrückte Menge der Verunreinigung leicht auf folgende Weise berechnen lassen.

Man bestimmt zuerst die K. G. des zu benutzenden, möglichst gereinigten Präparats und darauf die K. G. nach Zusatz eines möglichst indifferenten Stoffes (z. B. Naphtalin, Kampfer, Anthracen), und zwar in drei verschiedenen Konzentrationen; man ist auf diese Weise im stande, drei Gleichungen mit drei Unbekannten aufzustellen, nämlich:

$$1. \quad G_R - G_1 = k\sqrt{c_1 + x},$$

$$2. \quad G_R - G_2 = k\sqrt{c_2 + x},$$

$$3. \quad G_R - G_3 = k\sqrt{c_3 + x},$$

in welchen die Buchstaben folgende Bedeutung haben:

G_R = K. G. der absolut reinen Substanz;

$G_1\, G_2\, G_3$ = K. G. nach Zusatz der Verunreinigung in den Konzentrationen c_1, c_2, c_3;

x = bedeutet die Konzentration der noch im Präparat vorhandenen nicht zu entfernenden Verunreinigung;

k = ist die noch unbekannte Konstante.

Unbekannt sind also die Werte für G_R, x, k. G_1, G_2, G_3 sind experimentell bestimmt, und c_1, c_2, c_3, sind durch Wägung bekannt.

Die Gleichungen sind also solche zweiten Grades und können nur durch zweimaliges Quadrieren gelöst werden. Daher kommt es wohl auch, dass die Versuchsfehler die Zahlenwerte für die unbekannten Grössen dermassen stark beeinflussen, dass die auf diese Weise berechneten Werte praktisch unbrauchbar und unmöglich sind.

Ich habe daher versucht, die unbekannten Grössen auf einem anderen Wege zu bestimmen, indem ich von folgender Eigenschaft der Gleichung $G_R - G_n = k\sqrt{c_n + x}$ Gebrauch machte.

Nimmt man nämlich für die unbekannte Grösse G_R einen willkürlich gewählten Zahlenwert an, der natürlich grösser als der höchste beobachtete Wert sein müsste, berechnet darauf aus der Gleichung $G_R - G_0 = k\sqrt{x}$ (G_0 = die K. G. des benutzten, möglichst gereinigten Präparates), nachdem man die vorläufig auch noch unbekannte Konstante k ungefähr geschätzt hat, den Wert für x, so kann man aus der Gleichung $G_R - G_n = k\sqrt{c_n + x}$ k berechnen. Führt man nun diese

letzte Rechnung in allen Versuchsreihen für je drei oder mehr verschiedene Konzentrationen der Verunreinigung aus, so erhält man in jeder Versuchsreihe für die einzelnen Konzentrationen die Werte für k.

Darauf berechnet man aus allen Versuchsreihen die Mittelwerte für k in der Weise, dass man die so gefundenen Werte von k für die gleichen Konzentrationen der verschiedenen Verunreinigungen addiert und durch die Zahl der Versuchsreihen dividiert. Die so gefundenen Mittelwerte der Konstanten k für die einzelnen Konzentrationen (z. B. 1, 2, 4 Mole Zusatz auf 100 Mole Grundsubstanz) stehen nun unter einander in folgender Beziehung.

1. Ist für die unbekannte Grösse G_R (= K. G. der absolut reinen Substanz) der richtige Wert angenommen und die Schätzung der für die Berechnung von x (aus der Gleichung $G_R - G_0 = k\sqrt{x}$) nötigen Konstante gleichfalls ohne grossen Fehler ausgeführt worden, so müssten theoretisch die Mittelwerte der Konstanten für die Konzentrationen c_1, c_2, c_3 unter einander gleich sein oder bei Berücksichtigung der Versuchsfehler um einen Mittelwert herum schwanken.

2. Ist für die Grösse G_R ein zu kleiner Wert angenommen worden, so werden die Mittelwerte der Konstanten mit steigender Konzentration der Verunreinigung grösser werden; wenn aber

3. ein zu grosser Wert für G_R angenommen wurde, so werden sie mit steigender Konzentration kleiner werden.

Ist der sub 1. erwähnte Fall nicht eingetreten, so werden sich durch wiederholtes Probieren jedenfalls zwei um ca. 3—4 % voneinander differierende Zahlenwerte für G_R finden lassen, die die sub 2. und 3. näher gekennzeichneten Eigenschaften haben, d. h. bei Annahme des grösseren Wertes für G_R werden die Konstanten mit steigender Konzentration der Verunreinigung grösser werden, bei Annahme des kleineren Wertes für G_R wird jedoch das Umgekehrte eintreten.

Durch Interpolation kann man dann angenähert bestimmen, wo der richtige Wert für G_R liegen müsste. Nachdem man dann aus der Gleichung $G_R - G_0 = k\sqrt{x}$ nach Einsetzung des durch Interpolation gefundenen Wertes für G_R und der zu diesem Werte gehörenden Konstanten k, x aufs neue, und zwar dieses Mal schon viel genauer berechnet hat, führt man die oben auseinander gesetzte Rechnung bei allen Versuchen zum zweiten Male aus. Stimmen dann die Mittelwerte der Konstanten auch noch nicht genügend überein, so ist die ganze Rechnung nochmals auszuführen und noch so oft zu wiederholen, bis die Konstanten für die einzelnen Konzentrationen genügend genau unter einander stimmen.

Hosted by Google

Als Beispiel gebe ich hier die für Benzophenon durchgeführte Rechnung wieder. Als K. G. des von mir benutzten, möglichst gereinigten Benzophenons fand ich im Mittel 59·5 mm pro Minute. Aus diesem Werte für G_0 und der auf ungefähr 19·0 geschätzten Konstanten k berechnete ich nach der Gleichung:

$$G_R - G_0 = k\sqrt{x},$$

also aus:

$$G_R - 59{\cdot}5 = 19{\cdot}0\sqrt{x}$$

für folgende willkürlich angenommene Werte von G_R:

60·0	63·0	65·0

die noch vorhandene Verunreinigung x zu:

0·001	0·034	0·084 Mol

pro 100 Mole Benzophenon.

Aus 23 Versuchsreihen, bei denen die verschiedenen als Verunreinigungen benutzten Stoffe in Konzentrationen von je 1, 2 und 4 Molen auf 100 Mole Benzophenon benutzt wurden, erhielt ich für folgende willkürlich angenommene Werte von G_R nach Berücksichtigung der dazu gehörende Werte von x, die in obenstehender Tabelle enthalten sind, also unter Benutzung der Formel $G_R - G_n = k\sqrt{c_n + x}$, nachstehende Mittelwerte der Konstanten für die Konzentrationen von 4, 2 und 1 Mol Zusatz auf 100 Mole Benzophenon:

$G_R = 60{\cdot}0$	16·3	16·0	15·9
$G_R = 63{\cdot}0$	17·7	18·0	18·6
$G_R = 65{\cdot}0$	18·7	19·2	20·1
	bei Zusatz von 4	2	1 Mol

Fremdstoff. Berechnet man aber die Konstanten für $G_R = 59{\cdot}5$, welches der Mittelwert für die K. G. der von mir benutzten Präparate ist, also unter der Annahme, dass das Präparat keine Verunreinigung mehr enthält ($x = 0$), so erhält man als Mittelwert der Konstanten bei:

4	2	1 Mol Zusatz
16·1	15·7	15·5

also Zahlen, die noch schlechter unter einander stimmen.

Aus diesen Zahlen ist zu ersehen, dass die K. G. des absolut reinen Benzophenons wahrscheinlich einen zwischen 60·0 und 63·0 liegenden Wert haben muss, da bei 60·0 die Konstanten bei steigender Konzentration der Verunreinigung grösser werden, bei 63·0 dagegen kleiner werden.

Durch Interpolation zwischen den Werten 60·0 und 63·0 finde ich folgende Konstanten:

Hosted by Google

$G_R = 61{\cdot}0$	16·8	16·7	16·8
$G_R = 61{\cdot}5$	17·0	17·0	17·2
$G_R = 62{\cdot}0$	17·2	17·3	17·7
bei Zusatz von	4	2	1 Mol.

Man bemerkt sofort, dass der richtige Wert von G_R zwischen 60·0 und 61·5 liegen oder einer von beiden sein muss. Ich halte die Zahl 61·5 für die richtigere, obwohl die Konstante für 1 Mol Zusatz um ca. 1 % grösser ist, als die für 4 und 2 Mole. Da jedoch die Versuchsfehler bei den kleineren Konzentrationen bedeutend mehr ins Gewicht fallen, als bei den grösseren, und dieselben überwiegend die Tendenz haben, die K. G. zu vermindern, also die Konstanten grösser erscheinen zu lassen, so ist meiner Meinung nach der Wert 61·5 für G_R vorzuziehen. Nach Einsetzung der Zahlenwerte 61·5 für G_R und 17·1 für k in die Gleichung $G_R - G_0 = k\sqrt{x}$ erhalte ich also $61{\cdot}5 - 59{\cdot}5 = 17{\cdot}1\sqrt{x}$ und finde dann für x den Wert 0·0137 Mol Verunreinigung auf 100 Mole Benzophenon.

Setze ich nun die so gefundenen Zahlenwerte für G_R und x in die Gleichung $G_R - G_n = k\sqrt{c_n + x}$, so bekomme ich $61{\cdot}5 - G_n = k\sqrt{c_n + 0{\cdot}014}$, woraus ich k berechnen kann, da G_n direkt gemessen und c_n durch Wägung bekannt ist. Rechne ich nun alle meine Versuche nach dieser Formel nochmals um, so erhalte ich als Mittelwerte der Konstanten bei Zusatz von:

4	2	1 Mol
17·0	17·0	17·3

im Mittel also **17·1**, welche Zahl die für Benzophenon charakteristische Verminderungskonstante ist; d. h. bei einer Konzentration von 1 Mol Fremdstoff auf 100 Mole verunreinigten Benzophenons beträgt die Differenz zwischen der K. G. des absolut reinen Benzophenons und der K. G. des verunreinigten, also die durch den Zusatz des Fremdstoffes bewirkte Verminderung im Mittel 17·1.

Eine aus vier Beobachtungen bestehende, mit reinem Benzophenon ausgeführte Versuchsreihe, bei deren Ausführung ganz besonders günstige Umstände mitgewirkt haben müssen, ergab für die einzelnen Röhren folgende Geschwindigkeiten:

60·85 60·85 60·24 59·55 mm pro Minute.

Die beiden ersten Werte nähern sich also dem theoretisch zu 61·5 berechneten bis auf 1·1 %.

Führe ich in gleicher Weise die oben auseinandergesetzte Rechnung für acht Versuchsreihen aus, in denen ich die Verunreinigungen bis zum Zusatz von 8 Molen Fremdstoff auf 100 Mole Benzophenon ausdehnte, so erhalte ich folgende Werte für k:

Hosted by Google

$G_R = 60·0$	16·8	16·6	16·4	16·0
$G_R = 61·5$	17·3	17·3	17·4	17·4
$G_R = 63·0$	17·9	18·1	18·4	18·8
bei Zusatz von	8	4	2	1 Mol

Fremdstoff. Die Konstanten für den Wert 61·5 sind durch Interpolation gefunden worden, führt man die Rechnung für diesen Wert unabhängig und nach Einführung der Zahl 0·014 für x aus, so erhält man genau dieselben Zahlen.

Also auch aus Versuchen, die bis zu 8 Molen Verunreinigung ausgedehnt wurden, erhält man als wahrscheinlichen Wert für die K. G. des absolut reinen Benzophenons 61·5 mm pro Minute.

Die Rechnung zur Ermittelung der K. G. der absolut reinen Substanz und der noch im Präparat vorhandenen Verunreinigung beruht also auf einer einengenden Interpolation.

Bei Berechnung der in folgenden Tabellen enthaltenen experimentellen Belege habe ich den Wert 61·5 für G_R (= K. G. des absolut reinen Benzophenons) angenommen und zu der abgewogenen, in Molen ausgedrückten Menge der Verunreinigung noch 0·014 Mol addiert, die nach der oben auseinandergesetzten Rechnung in dem von mir benutzten Präparat als noch vorhanden anzunehmen sind. Die Ausrechnung geschah also nach folgender Formel:

$$61·5 - G_n = k \sqrt{100 \left(\frac{n + 0·014}{100 + n + 0·014}\right)},$$

in welcher k die einzige unbekannte Zahl ist, da G_n (= K. G. des mit n-Molen verunreinigten Benzophenons) experimentell gemessen und n (die in Molen ausgedrückte Menge des Zusatzes) durch Wägung bekannt ist.

Die Berechtigung, die vorhandenen Verunreinigungen unter dem Wurzelzeichen zu addieren, also $\sqrt{c_n + 0·014}$ und nicht $\sqrt{c_n} + \sqrt{0·014}$ zu schreiben, ergiebt sich aus den weiter unten mitgeteilten Versuchen.

Sämtliche Versuche wurden bei 20° ausgeführt. Es wurde durch die schon früher mitgeteilten Untersuchungen festgestellt, dass die K. G. auch der verunreinigten Substanz sich bei 20° noch im Gebiet der konstanten maximalen K. G. befindet.

In den Tabellen bedeuten die Buchstaben folgendes:

n die Zahl der Mole des auf 100 Mole Benzophenon zugesetzten Fremdstoffes;

t die in Sekunden ausgedrückte, unmittelbar mit der Sekundenuhr gemessene Zeit, die zum Fortschreiten der Krystallisationsgrenze um 100 mm nötig war;

Hosted by Google

t_m den Mittelwert der Zeit aus mehreren Beobachtungen (gewöhnlich waren es vier);

G_n die in Millimetern pro Minute ausgedrückte K. G. der betreffenden Mischung, also $\frac{100 \cdot 60}{t_m}$;

V die Verminderung der K. G. des absolut reinen Benzophenons, also $61 \cdot 5 - G_n$;

k die Konstante, die aus der Formel:

$$61 \cdot 5 - G_n = k \sqrt{100 \left(\frac{n + 0 \cdot 014}{100 + n + 0 \cdot 014} \right)}$$

berechnet wurde, nach Einsetzung der entsprechenden Werte für G_n und n.

Versuche mit reinem Benzophenon.

am Anfang der Untersuchungen: t	am Schluss der Untersuchungen: t
101·2	100·4
101·0	102·2
100·6	99·6
101·4	101·2
100·7	101·6
101·6	100·4
101·6	100·8
100·2	100·6
101·2	101·8
101·6	100·2
101·6	100·4
101·6	100·8
101·0	99·6
100·4	100·2
	101·4
	100·2
Mittel: $t_m = 101 \cdot 1$	Mittel: $t_m = 100 \cdot 7$
$G_0 = 59 \cdot 35$ mm pro Min.	$G_0 = 59 \cdot 58$ mm pro Min.

Mittelwert für $G_0 = 59 \cdot 47$, abgerundet 59·5 mm pro Min.

Versuche mit Zusatz von Fremdstoffen.

n	t				t_m	G_n	V	k
	Phenol. M. G. = 94·1.							
4	223·1	219·6	225·4	222·6	222·7	26·94	34·54	17·60
2	162·4	163·8	163·8	164·4	163·6	36·67	24·83	17·66
1	135·0	134·0	134·8	135·2	134·8	44·51	16·99	16·96

Hosted by Google

n	t				t_m	G_n	V	k
	Brenzkatechin. M. G. = 110·1.							
8	449·0	448·0	457·0	458·0	453·0	13·24	48·26	17·71
8	433·3	438·2	437·0	445·7	438·6	13·68	47·82	17·56
4	229·2	230·4	223·6	226·2	227·4	26·39	35·11	17·87
4	233·8	233·2	233·8	230·4	232·8	25·77	35·73	18·20
2	163·2	164·2	166·2	164·2	164·5	36·49	25·01	17·80
1	138·0	137·4	137·6	139·0	138·0	43·48	18·02	17·99
$^1/_4$	120·6	120·6	120·0	118·6	120·0	50·00	11·50	22·42
	Hydrochinon. M. G. = 110·1.							
4	239·4	239·4	239·4	241·6	240·0	25·00	36·50	18·58
2	169·2	168·8	170·6	169·0	169·4	35·42	26·08	18·55
1	142·2	140·6	140·2	142·2	141·3	42·47	19·03	19·00
	Benzoësäure. M. G. = 122·1.							
8	Mittel aus zwölf Versuchen				378·0	15·87	45·63	16·75
4	229·4	223·8	223·8	225·6	225·6	26·61	34·89	17·76
2	167·8	167·0	166·2	167·3	167·1	35·91	25·59	18·21
1	141·6	138·6	138·2	141·0	139·9	42·92	18·60	18·57
$^1/_4$	119·2	119·2	117·8	118·0	118·6	50·59	10·91	21·26
$^1/_{16}$	105·0	107·0	106·0	107·0	106·2	56·50	5·00	18·11
	Naphtalin. M. G. = 128·1.							
8	553·3	557·0	574·2		561·5	10·69	50·81	18·65
8	563·8	563·8	556·6	562·0	561·5	10·69	50·81	18·65
4	205·2	204·8	204·6	204·2	204·7	29·31	32·19	16·39
4	259·2	257·4	253·4	253·8	256·0	23·44	38·06	19·37
2	169·0	169·2	169·6	169·8	169·4	35·42	26·08	18·57
1	137·6	138·0	138·8	138·0	138·1	43·47	18·03	18·00
$^1/_4$	112·4	112·8	113·4	113·4	113·0	53·09	8·41	16·40
$^1/_{16}$	104·8	104·6	104·6	103·6	104·4	57·45	4·05	14·68
	Orthoamidobenzoësäure. M. G. = 137·1.							
4	238·2	238·4	239·4	241·8	239·4	25·06	36·44	18·56
2	167·4	169·6	167·4	167·6	168·0	35·71	25·79	18·35
1	141·4	141·0	142·8	140·8	141·5	42·40	19·10	19·06
	Salicylsäure. M. G. = 138·1.							
8	374·6	371·6	369·6	371·6	371·9	16·14	45·36	16·66
4	208·6	210·8	211·6	213·0	211·0	28·44	33·06	16·83
2	161·2	160·4	161·8	161·0	161·1	37·25	24·25	17·26
1	136·4	134·4	136·2	136·6	135·9	44·16	17·34	17·31
$^1/_4$	119·6	118·2	119·8	118·2	119·0	50·42	11·08	21·59
$^1/_{16}$	106·6	108·4	106·8	107·8	107·4	55·87	5·63	20·40
	α-Naphtol. M. G. = 144·1.							
4	254·8	254·8	256·8	257·6	256·0	23·44	38·06	19·37
2	164·0	163·6	163·0	163·0	163·4	36·72	24·78	17·64
1	140·2	139·2	137·8	139·0	139·1	43·14	18·36	18·33
	β-Naphtol. M. G. = 144·1.							
8	675·6	673·0	687·6	692·0	682·1	8·80	52·70	19·35
4	271·4	271·4	270·2	271·2	271·1	22·13	39·37	20·04
2	170·4	171·0	169·2	169·0	169·9	35·31	26·19	18·64
1	142·2	138·8	137·4	138·8	139·4	43·04	18·46	18·43
$^1/_4$	115·0	117·6	117·2	116·8	116·7	51·41	10·09	19·66
$^1/_{16}$	105·0	106·6	106·0		105·9	56·65	4·85	17·57

Hosted by Google

n	t				t_m	G_n	V	k
			Zimtsäure. M. G. = 148·1.					
4	222·2	221·0	220·6	222·0	221·5	27·09	34·41	17·52
2	163·0	162·4	164·4	162·4	163·1	36·79	24·71	17·58
1	137·4	137·0	137·0	136·0	136·9	43·83	17·67	17·64
			Hydrozimtsäure. M. G. = 150·1.					
8	264·0	264·0	264·0		264·0	18·05	43·45	15·95
4	184·4	184·8	184·2	184·2	184·4	32·55	28·95	14·74
2	151·2	151·0	150·8	151·2	151·1	39·71	21·79	15·51
1	132·8	131·4	131·2	131·4	131·7	45·56	15·94	15·92
			Mandelsäure. M. G. = 152·1.					
4	194·6	193·1	198·6	199·0	196·3	30·56	30·94	15·75
2	152·2	152·2	152·4	153·0	152·5	39·36	22·14	15·76
1	132·2	132·6	131·0	132·6	132·1	45·42	16·08	16·05
			Kampfer. M. G. = 152·2.					
4	212·0	210·4	210·8	210·0	210·8	28·45	33·05	16·82
2	162·4	162·0	160·4	162·4	161·8	37·08	24·42	17·38
1	138·8	139·0	138·6	136·2	138·2	43·42	18·08	18·05
			Chlorbenzoësäure. M.G. = 156·5.					
4	199·4	200·6	200·0	200·6	200·2	29·97	31·53	16·05
2	156·0	156·6	156·8	157·4	156·7	38·29	23·21	16·52
1	134·2	134·2	135·6	135·6	134·9	44·48	17·02	16·99
			Metanitrobenzoësäure. M. G. = 167·1.					
4	194·2	198·6	195·4	195·4	195·6	30·63	30·87	15·71
2	153·4	154·8	154·0	155·0	154·3	38·90	22·60	16·08
1	135·4	135·2	134·4	133·6	134·7	44·54	16·96	16·93
			Diphenylamin. M. G. = 169·2.					
4	207·0	210·0	208·2	207·0	208·1	28·83	32·67	16·63
2	156·0	154·4	154·2	154·4	154·8	38·77	22·73	16·71
1	132·7	131·2	130·8	130·8	131·4	45·66	15·84	15·81
			Anthracen. M. G. = 178·1.					
4	197·2	194·6	193·0	194·2	194·8	30·80	30·70	15·63
2	153·8	151·6	153·6	150·4	152·4	39·39	22·11	15·73
1	135·2	133·6	133·2	133·0	133·8	44·84	16·66	16·63
			Phenanthren. M. G. = 178·1.					
4	184·8	184·5	186·6	186·6	185·6	32·31	29·19	14·86
4	184·2	183·8	183·8	184·0	184 0	32·60	28·90	14·71
2	147·2	147·6	148·0	146·6	147·4	40·70	20·80	14·79
1	131·6	132·2	131·6	131·0	131·6	45·60	15·90	15·88
			Benzoësäuresulfinid M. G. = 183·2.					
2	175·0	173·6	173·6	175·2	174·4	34·42	27·08	19·28
1	142·6	144·2	141·8	142·4	142·8	42·02	19·48	19·45
			Anthrachinon. M. G. = 208.					
1	127·6	127·4	127·2		127·4	47·10	14·40	14·37
$^1/_2$	120·4	120·4	119·8	119·8	120·1	49·96	11·54	16·14

Hosted by Google

n	t				t_m	G_n	V	k
			Benzil. M. G. = 210·1.					
4	225·8	221·2	222·6	223·4	223·3	26·87	34·63	17·63
2	163·2	163·8	164·4	164·6	164·0	36·59	24·91	17·73
1	136·4	137·8	136·8	135·8	136·7	43·89	17·61	17·58
			Benzoin. M. G. = 212·1.					
4	199·4	194·0	196·0	195·2	196·2	30·59	30·91	15·73
2	155·6	152·4	155·1	152·9	154·0	38·96	22·54	16·04
1	132·9	132·7	132·6	132·8	132·7	45·19	16·31	16·29
			Salol. M. G. = 214·1.					
8	299·8	298·2	299·8	299·2	299·3	20·04	41·46	15·22
8	301·4	303·0	304·4	304·2	303·8	19·75	41·75	15·32
4	195·8	195·0			195·4	30·71	30·79	15·68
4	197·2	196·8	194·4	196·6	196·3	30·56	30·94	16.75
2	156·6	153·0	154·4	152·0	154·0	38·96	22·54	16·04
1	134·4	132·8	131·4	131·8	132·6	45·26	16·24	16·21
$^1/_4$	117·2	115·4	113·8	113·8	115·1	52·13	9·37	18·27
$^1/_{16}$	106·2	104·0	105·2	105·4	105·2	57·05	4·45	16·13
			Sulfobenzid. M. G. = 218·2.					
4	202·6	201·6	199·2	201·0	201·1	29·84	31·66	16·12
2	154·0	153·0	153·8	153·6	153·6	39·06	22·44	15·97
1	133·2	132·6	132·6	133·8	133·1	45·08	16·42	16·39
			Benzoësäureanhydrid. M. G. = 226·1.					
25	ungefähr 210 Minuten				126·0	0·476	61·02	13·64
20	459·0	4565	4584	4625	459·1	1·31	60·19	14·73
16	260·0	2560			258·0	2·33	59·17	15·92
12	115·2	1152	1144	1156	115·1	5·21	56·29	17·18
8	498·4	505·0	513·0	515·4	508·0	11·81	49·69	18·24
4	224·0	226·9	221·8	223·6	224·1	26·78	34·72	17·68
4	224·0	225·0	223·6	223·0	223·9	26·80	34·70	17·66
2	160·2	160·0	159·0	160·0	159·8	37·55	23·95	17·04
2	159·8	161·2	160·0	159·6	160·2	37·46	24·04	17·11
1	134·2	138·2	135·1	134·6	135·5	44·28	17·22	17·19
1	135·6	134·0	134·8	136·4	135·2	44·39	17·11	17·08
$^1/_2$	121·4	120·4	120·6	120·4	120·7	49·73	11·77	16·46
			Dibromanthracen. M. G. = 336·0.					
$^1/_2$	124·4	125·0	125·4	125·4	125·1	47·96	13·54	18·93
$^1/_4$	122·0	120·0	118·7	119·2	120·0	50·00	11·50	22·42

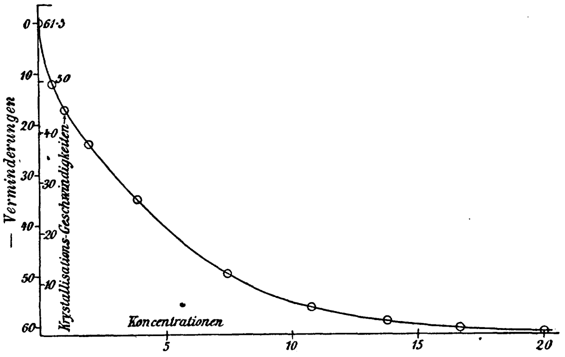


Fig. 5.

In obenstehendem Diagramm, welches die Verzögerung der K. G. des Benzophenons durch den Zusatz von Benzoësäureanhydrid darstellt, und in dem die Ordinaten die Krystallisationsgeschwindigkeiten von unten nach oben, also die Verminderungen von oben nach unten wiedergeben, ist deutlich zu erkennen, dass die Kurve die Abscissenaxe nicht, wie man es nach der Formel $V = 17{\cdot}1\sqrt{c}$ erwarten sollte, bei ca. 13 Molen schneidet, sondern asymptotisch verläuft; für grosse Konzentrationen der Verunreinigung verliert also die Formel $V = k\sqrt{c}$ ihre Gültigkeit.

Versuche mit Zusatz von Stoffen, die eine Ausnahme bilden.

Während bei den bisher wiedergegebenen Versuchen die Konstanten nicht allzuviel vom Mittelwerte 17·1 abwichen, haben die Versuche mit Azobenzol, Dinitrobenzol, Nitrobenzaldehyd, Nitrotoluol und Chinon grosse Abweichungen in dem Sinne ergeben, dass man für die Konstanten zu kleine Werte erhielt; Resorcin dagegen machte eine Ausnahme im entgegengesetzten Sinne, d. h. die Konstanten wurden zu gross.

Diese Abweichungen würden ihre Erklärung vielleicht darin finden können, dass man bei den erstgenannten Stoffen Kondensationen von mehreren Molen des betreffenden Stoffes zu einem Mol annimmt, und zwar bei Azobenzol, Dinitrobenzol und Nitrobenzaldehyd im Verhältnis von 2 : 1, bei Nitrotoluol von 3 : 1 und endlich bei Chinon von 4 : 1. Beim Resorcin muss dagegen entweder Dissociation von 1 : 2 Molen oder eine Reaktion angenommen werden, bei der die Zahl der verschwindenden Mole zur Zahl der entstehenden sich verhält wie 1 : 2.

Ich möchte an dieser Stelle noch darauf hinweisen, dass sich bezüglich der molekularen Oberflächenenergie Alkohole, Ketone, Nitrile und Nitroparaffine abweichend verhalten.

Die Buchstaben in den Tabellen haben die gleiche Bedeutung, wie in den vorhergehenden Tabellen, nur bezieht sich der Wert der Konstanten k_1 auf die thatsächlich zugesetzte Anzahl Mole, während der Wert für k_2 nach Ausführung einer Korrektur im Sinne obenstehender Überlegungen berechnet wurde.

n	t				t_m	G_n	V	k_1	k_2
	Nitrobenzaldehyd. M. G. = 151·1. Kondensation 2 : 1.								
4	152·8	155·0	152·4	154·8	153·8	39·01	22·49	11·42	16·01
2	132·4	133·2	135·2	134·0	133·8	44·84	16·66	11·86	16·63
1	125·2	125·1	124·4	125·2	125·0	48·00	13·50	13·48	18·88

Hosted by Google

n	t	t_m	G_n	V	k_1	k_2
	Dinitrobenzol. M. G. = 168·1. Kondensation 2 : 1.					
4	157·4 156·6 157·6 155·6	156·8	38·26	23·24	11·83	16·54
2	134·4 134·2 136·8 134·6	135·0	44·45	17·05	12·14	17·02
1	124·4 124·0 124·2 124·8	124·5	48·19	13·31	13·29	18·62
	Azobenzol. M. G. = 182·2. Kondensation 2 : 1.					
4	178·0 175·4 175·2 174·4	175·8	34·13	27·37	13·93	19·48
2	142·6 144·8 143·0 142·0	143·1	41·93	19·57	13·93	19·54
1	129·2 127·8 127·0 127·2	127·8	46·95	14·55	14·53	20·35
1	128·0 128·4 128·0 128·2	128·1	46·84	14·66	14·64	20·50
$^1/_4$	108·4 109·0 110·6 109·4	109·3	54·89	6·61	12·88	17·76
	Nitrotoluol. M. G. = 137·1. Kondensation 3 : 1.					
4	142·6 141·4 143·2 141·8	142·3	42·18	19·32	9·84	16·75
2	127·0 127·2 129·6 130·0	128·5	46·69	14·51	10·33	17·65
1	123·0 122·4 122·6 122·6	122·7	48·90	12·10	12·09	20·57
	Chinon. M. G. = 108. Kondensation 4 : 1.					
16	210·0 209·0 209·6 208·6	209·3	28·67	32·83	8·84	16·71
8	162·8 161·4 161·6 163·2	162·3	36·97	24·53	9·01	17·46
4	139·2 139·2 139·6 138·6	139·2	43·12	18·38	9·36	18·35
2	126·0 127·4 128·0 129·8	127·8	46·95	14·55	10·35	20·35
	Resorcin. M. G. = 110·1. Dissociation (?) 1 : 2.					
8	1362 1366 1364	1364	4·40	57·10	20·95	15·37
4	425·6 444·0 453·6 459·2	445·6	13·47	48·03	24·45	17·63
2	225·8 225·4 241·0 233·2	231·4	25·93	35·57	25·31	18·11
1	157·8 161·0 159·5 162·4	160·2	37·45	24·05	24·01	17·12

Versuche mit binären und ternären Zusätzen.

Um die Frage zu entscheiden, ob beim Vorhandensein von zwei oder mehr Verunreinigungen verschiedener Natur die Verzögerung der K. G. proportional ist der Summe der Quadratwurzeln der Konzentrationen der einzelnen Verunreinigungen oder der Quadratwurzel der Summe der Konzentrationen, also ob die Formel $V = k(\sqrt{c_1} + \sqrt{c_2} + \sqrt{c_3}\ldots)$ oder die Formel $V = k\sqrt{c_1 + c_2 + c_3 \ldots}$ gültig ist, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen je zwei oder drei verschiedene Stoffe auf einmal zugesetzt worden waren.

Die Versuche haben eindeutig ergeben, dass jedenfalls die Formel $V = k\sqrt{c_1 + c_2 + c_3 \ldots}$ vorzuziehen ist. Wurden bei den Versuchen Resorcin, Nitrotoluol oder Chinon verwendet, so wurden bei der Berechnung von k die entsprechenden Korrekturen vorgenommen, d. h. die Zahl der Mole wurde bei Resorcin verdoppelt, bei Nitrotoluol durch 3 und bei Chinon durch 4 dividiert.

Die Konstante k_α wurde berechnet aus $V = k(\sqrt{c_1} + \sqrt{c_2} + \sqrt{c_3})$ die Konstante k_β dagegen aus $V = k\sqrt{c_1 + c_2 + c_3 \ldots}$

Hosted by Google

t	t_m	G_n	V	k_α	k
1·954 Mole Benzoësäure + 1·743 Mole Benzoësäureanhydrid.					
221·4 219·8 221·8 221·2	221·1	27·14	34·36	12·23	18·16
4·021 Mole Benzoësäure + 3·637 Mole Benzoësäureanhydrid.					
441·6 443·0 441·4 444·2	442·6	13·56	47·94	12·12	17·96
4·288 Mole Kampfer + 3·317 Mole Naphtalin.					
348·8 350·6 346·6 348·0	348·5	17·22	44·28	11·24	16·63
2·374 Mole Kampfer + 1·834 Mole Naphtalin.					
246·8 244·2 244·2	245·1	24·48	37·02	12·41	18·40
3·177 Mole Nitrotoluol + 1·878 Mole Anthracen.					
174·4 174·0 173·6 174·8	174·2	34·44	27·06	10·83	15·98
7·679 Mole Chinon + 4·864 Mole Nitrotoluol.					
196·0 195·6 195·4 194·0	195·3	30·72	30·78	11·18	16·01
3·193 Mole Resorcin + 6·823 Mole Brenzkatechin.					
1004 1004 1037 1007	101·3	5·92	55·58	10·91	16·27
2·058 Mole Resorcin + 2·572 Mole Brenzkatechin.					
364·0 375·4 374·8 374·0	372·1	16·13	45·37	12·30	18·10
2·431 Mole Salicylsäure + 1·952 Mole α-Naphtol.					
240·9 243·0 244·6 244·8	243·3	24·67	36·83	12·12	17·95
1·783 Mole Chlorbenzoësäure + 1·441 Mole Nitrobenzoësäure.					
199·6 201·0 200·6 201·2	200·6	29·91	31·59	11·99	17·83
3·411 Mole Hydrochinon + 2·941 Mole Brenzkatechin.					
349·2 352·2 353·8 348·6	351·0	17·10	44·40	12·26	18·15
1·584 Mole Brenzkatechin + 3·433 Mole Naphtalin + 1·534 Mol Benzoësäureanhydrid.					
408·0 409·2 408·2 409·3	408·7	14·68	46·82	10·59	18·89
1·292 Mole Benzoësäure + 0·845 Mole Benzoësäureanhydrid + 1·375 Mole Kampfer.					
206·4 206·8 207·0 207·4	206·9	29·00	32·50	10·55	17·61
1·675 Mole Benzoësäure + 0·863 Mol + Salicylsäure + 1·119 Mole Zimtsäure.					
202·8 204·8 205·2 206·8	204·9	29·29	32·21	9·53	17·12
1·367 Mole Brenzkatechin + 1·626 Mol Hydrochinon + 1·134 Mole β-Naphtol.					
249·0 249·4 250·4 247·3	249·0	24·10	37·40	10·39	18·75
1·521 Mole *o*-Amido- + 1·871 Mol *m*-Nitro- + 1·462 Mole *o*-Oxybenzoësäure.					
237·6 238·2 236·4 236·4	237·2	25·30	36·20	9·29	16·81

Hosted by Google

Versuche mit Benzoësäureanhydrid als Grundsubstanz.

Weiter habe ich noch, um die beim Benzophenon erhaltenen Resultate auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, mehrere Versuche mit Benzoësäureanhydrid als Grundsubstanz gemacht. Ich benutzte dazu ein Präparat von Kahlbaum, welches ich aus Alkohol umkrystallisierte und dann mehrere Wochen im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure stehen liess. Die K. G. betrug dann im Mittel 33·2 mm pro Minute.

Benzoësäureanhydrid ist insofern ein zu diesen Versuchen ungeeigneter Stoff, weil anscheinend nur ganz indifferente, darin gelöste Stoffe unter einander übereinstimmende Verminderungen der K. G. zeigen. Benzophenon, Nitrotoluol, Säuren und Phenole scheinen dagegen mit dem Benzoësäureanhydrid in Reaktion zu treten. Namentlich bei Resorcin und Brenzkatechin, auch bei Salicylsäure kann eine langsam verlaufende Reaktion beobachtet werden, da die K. G. desto kleiner wird, je länger man die Schmelze im flüssigen Zustande stehen lässt. Bei der Salicylsäure könnte man sich die Entstehung eines gemischten Anhydrids denken; Benzoësäure dagegen, welche ja mit Benzoësäureanhydrid kein gemischtes Anhydrid bilden kann, zeigt nicht wie Salicylsäure eine Abnahme der K. G. mit der Zeit.

Ich habe daher zur Berechnung der K. G. des absolut reinen Benzoësäureanhydrids und der im Präparat noch vorhandenen Verunreinigung nur die Versuchsreihen mit Naphtalin, Kampfer, Anthracen und Phenanthren benutzt. Wenn ich die Rechnung in gleicher Weise wie beim Benzophenon ausführe, so erhalte ich bei willkürlicher Annahme folgende Werte für G_R (K. G. des absolut reinen Benzoësäureanhydrids) und der dazu gehörenden ungefähren Werte für x (noch im Präparat vorhandene Verunreinigung) folgende Mittelwerte für k.

G_R	x	4 Mole	2 Mole	1 Mol
38·5	0·527 Mole	7·321	7·204	7·192
38·9	0·578	7·471	7·386	7·397
39·5	0·669	7·685	7·631	7·662
40·0	0·750	7·858	7·829	7·873

Bei $G_R = 40·0$ stimmen die Konstanten am besten überein, und so habe ich denn auch den Wert 40·0 für G_R und die aus der Gleichung $40·0 - 33·2 = 7·85 \sqrt{x}$ zu 0·750 Molen gefundene Menge der noch vorhandenen Verunreinigung x den zur Berechnung von k (aus der Gleichung $G_R - G_n = k\sqrt{c_n + x}$) nötigen Rechnungen zu Grunde gelegt.

Am Schluss meiner Untersuchungen bestimmte ich nochmals die K. G. des reinen Benzoësäureanhydrids und fand für t folgende Werte:

Hosted by Google

180·4 Sekunden pro 10 ccm
181·0 „ „
181·4 „ „
181·0 „ „

im Mittel also 181·0, die K. G. betrug also 33·2 mm pro Minute.

Bei Zusatz von Verunreinigungen erhielt ich folgende Resultate, und zwar haben die Buchstaben in den nachfolgenden Tabellen dieselbe Bedeutung wie vorher.

n	t				t_m	G_n	V	k
			Naphtalin. M. G. = 128.					
8	351·6	350·4	348·4	352·6	350·8	17·10	22·90	8·07
4	259·0	261·4	261·6	260·0	260·5	23·03	16·97	7·97
4	258·6	257·6	258·8	257·8	258·2	23·24	16·76	7·87
2	215·6	215·6	217·2	215·4	216·0	27·78	12·22	7·47
2	212·8	211·4	214·4	213·8	213·1	28·16	11·84	7·24
1	199·6	196·0	198·0	197·4	197·8	30·33	9·67	7·34
			Kampfer. M. G. = 152·2.					
4	260·2	269·0	263·4	266·0	264·7	22·68	17·32	8·13
2	224·0	225·2	226·0	226·2	225·4	26·62	13·38	8·18
1	203·4	206·2	207·0	204·8	205·4	29·21	10·79	8·23
			Anthracen. M. G. = 178·1.					
4	256·0	256·0	260·4	259·2	257·9	23·27	16·73	7·86
2	222·0	220·4	221·8	222·4	221·7	27·07	12·93	7·90
1	204·2	203·8	203·2	201·8	203·3	29·52	10·48	7·99
			Phenanthren. M. G. = 178·1.					
8	329·6	329·6	330·6	334·0	331·0	18·13	21·87	7·71
4	247·8	250·9	251·0	251·6	250·3	23·97	16·03	7·53
2	221·0	221·8	221·4	221·0	221·3	27·11	12·89	7·88
1	201·8	202·2	202·8	202·2	202·3	29·66	10·34	7·90
			Benzoësäure. M. G. = 122.					
8	463·2	467·1			465·2	12·90	27·10	9·55
4	303·8	305·2	304·6	304·8	304·6	19·70	20·30	9·53
2	240·0	240·4	241·6	242·0	241·0	24·90	15·10	9·23
			Benzophenon. M. G. = 182·1.					
4	309·0	305·2	307·3	304·6	306·5	19·58	20·42	9·59
2	238·6	238·0	237·6	240·0	238·6	25·15	14·85	9·08
1	210·7	215·8	211·0	209·0	211·6	28·36	11·64	8·88
			Nitrotoluol. M. G. = 137·1					
4	210·2	208·2	212·6	209·8	210·2	28·54	11·46	5·38
2	198·0	199·0	198·6	199·8	198·5	30·23	9·77	5·97
1	189·4	190·2	192·8	190·6	190·8	31·45	8·55	6·52

Die Resultate mit Naphtalin, Kampfer, Anthracen und Phenanthren geben untereinander übereinstimmende Resultate, die Versuche mit Benzophenon, Benzoësäure und Nitrotoluol geben abweichende Werte

Hosted by Google

für die Konstante k; aus ihnen kann man aber trotzdem die Richtigkeit der Formel $V = k\sqrt{c}$ ersehen. Nitrotoluol scheint auch hier gleich wie in Benzophenon polymerisiert zu sein.

Weiter lasse ich hier noch die Versuchsergebnisse mit je 4 Molen Salicylsäure, Brenzkatechin und Resorcin folgen, aus denen wohl auf eine langsam verlaufende Reaktion geschlossen werden kann, bei der die Zahl der entstehenden Mole grösser ist, als die Zahl der verschwindenden, da die K. G. mit der Zeit immer kleiner wird. Die Zahlen bedeuten Sekunden, die zum Fortschreiten der Krystallisationsgrenze um 10 cm nötig waren.

Salicylsäure.

		314·0	317·0	370·0	403·2	Sekunden

Resorcin.

314·6	322·4	325·0	330·6	351·0	405·5	Sekunden

Brenzkatechin.

	338·2	380·4	394·8	450·2	557·4	Sekunden.

Die letzten Zahlen bei Resorcin und Brenzkatechin beziehen sich auf Messungen, die ungefähr 24 Stunden später als die vorhergehenden ausgeführt worden sind.

Eine gewisse Bestätigung erhalten meine Versuchsergebnisse auch durch die schon oben erwähnte Arbeit von Bogojawlenski[1]). Derselbe hatte den Einfluss untersucht, den der Zusatz von Benzophenon und Sulfonal auf die K. G. des Benzils ausübt. Zwischen 70 und 50° war die K. G. sowohl beim reinen, als auch beim verunreinigten Benzil konstant und erreichte bei diesen Temperaturen ihren maximalen Wert. Das gereinigte Benzil, das Bogojawlenski zu seinen Versuchen benutzte, hatte eine K. G. von 438 mm pro Minute, und nach Zusatz von Benzophenon und Sulfonal in nachstehenden Konzentrationen fand er für die betreffenden K. G. folgende Werte:

	0·1%	0·4%	1%	2%	4%	8%	10%
Benzil + Benzophenon	401·3	400	400	371	367	261	—
„ + Sulfonal	417	402	364	326	270	211	199

Den mit Benzophenon als Fremdstoff ausgeführten Versuch halte ich für nicht einwandsfrei, denn dass ein Fremdstoff in Konzentrationen von 0·1, 0·4 und 1% die gleiche Verminderung bewirken sollte, halte ich auf Grund meiner Versuche für nicht gut möglich. Bei den Versuchen mit Sulfonal erhält man dagegen für die Verzögerung ($V = G_R - G_n$) und die nach der Formel $V = k\sqrt{c}$ berechnete Konstante k folgende Werte:

---

[1]) Diese Zeitschr. **27**, 585 (1898).

	0·1	0·4	1	2	4	8	10 % Sulfonal
$V =$	21	36	74	112	168	227	239
$k =$	66	57	74	80	86	83	79

Da jedoch anzunehmen ist, dass im Benzil vom Umkrystallisieren her noch geringe Mengen von Alkohol zurückgeblieben sind, so wird wohl die K. G. des absolut reinen Benzils grösser als 438 sein.

Die K. G. des von Friedländer und Tammann benutzten Benzophenons, welches auch durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt worden war, betrug 55·4, nach meinen Berechnungen ist aber die K. G. des absolut reinen Benzophenons zu 61·5 mm pro Minute anzunehmen, der Unterschied zwischen den beiden Geschwindigkeiten beträgt also rund 10 %. Nimmt man nun an, dass die K. G. des absolut reinen Benzils ebenfalls um ca. 10 % grösser ist, als sie von Bogojawlenski gefunden worden ist, also rund 480 mm pro Minute beträgt, so kann man die Menge der im Präparat noch enthaltenen Verunreinigung x ungefähr berechnen, und zwar aus der Gleichung $G_R - G_0 = k\sqrt{x}$, wo $G_R = 480$, $G_0 = 438$ ist, und k nach vorläufiger Schätzung ungefähr 100 betragen muss. Man erhält dann für x den Wert 0·167 Mole auf 100 Mole Benzil.

Da in den Versuchen von Bogojawlenski die Konzentrationen der Verunreinigung in Gewichtsprozenten ausgedrückt sind, so müssen diese Zahlen zuerst in Molenprozente umgerechnet werden. Man erhält so statt:

0·1	0·4	1	2	4	8	10	%
0·092	0·369	0·922	1·843	3·686	7·372	9·215	Mole

auf 100 Mole Benzil.

Nach Einsetzung dieser so umgerechneten Werte für c und des Wertes 0·167 für x in die Gleichung $G_R - G_n = k\sqrt{c_n + x}$ erhält man folgende Werte für k:

k =	124	107	112	110	109	102	96
bei der Konzentration c =	0·092	0·369	0·922	1·843	3·686	7·372	9·215

Auf Grund dieser Zahlen ist wohl anzunehmen, dass die K. G. des absolut reinen Benzils ungefähr 480 beträgt, und dass die Konstante k $= 108$ ist.

5. Schlussbetrachtungen.

Aus den dargelegten Untersuchungsergebnissen ist wohl zu ersehen, dass die Verminderung der K. G. durch Zusatz von Fremdstoffen gleich der molekularen Dampfdruckserniedrigung, Siedepunktserhöhung etc. eine kolligative Eigenschaft ist, jedoch haben wir es hier mit einem völlig

Hosted by Google

neuen Typus einer solchen zu thun. Während z. B. bei der molekularen Dampfdruckserniedrigung bei stufenweisem Zusatz desselben Stoffes oder mehrerer verschiedener Stoffe die Einzelwirkungen sich einfach addieren, die Gesamtdampfdruckserniedrigung also einfach proportional der Summe der Konzentrationen der einzelnen Zusätze ist, verhält es sich bei der Verminderung der K. G. anders. Hier ist die Gesamtverminderung nicht der Summe, sondern der Quadratwurzel der Summe der Einzelkonzentrationen der Zusätze proportional. Durch eine einfache Überlegung kommt man zum Schluss, dass es bei der Verminderung der K. G. nicht gleichgültig ist, ob der als Grundsubstanz dienende Stoff rein ist oder nicht, da jenachdem, ob in demselben schon Verunreinigungen enthalten sind oder nicht, und je nach der etwa vorhandenen Menge derselben, die gleiche Menge eines Fremdstoffes eine ganz verschieden grosse Verminderung bewirkt.

Auf diese Eigenschaft, zu der bisher noch kein Analogon vorhanden ist, gründet sich nun auch das oben auseinander gesetzte Verfahren, für einen nicht ganz reinen Stoff die K. G. desselben bei absoluter Reinheit und die Menge der in ihm noch vorhandenen Verunreinigungen zu bestimmen.

Eine graphische Extrapolation des durch Versuche gefundenen Kurvenstückes kann nicht mit genügender Genauigkeit ausgeführt werden, da, wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, die Kurve anfangs sehr steil verläuft, so dass der Schnittpunkt derselben mit der Ordinatenaxe nicht genau ermittelt werden kann.

Eine absolute Gewissheit dafür, dass die so berechnete K. G. der absolut reinen Substanz mit der thatsächlich vorhandenen übereinstimmt, und dass die Formel $V = k\sqrt{c}$ auch für äusserst geringe Mengen der Verunreinigung noch gültig, und daher die Extrapolation bis zur Konzentration $c = 0$ möglich ist, wird wohl kaum zu erbringen sein, da man dazu die K. G.-Bestimmung an einem absolut reinen Präparat unter Ausschluss aller Versuchsfehler ausführen müsste, was nicht möglich ist. Solange aber an einem noch reineren Präparat eine wesentlich grössere K. G., als die berechnete, nicht gefunden wird, können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit die wie oben berechneten Zahlenwerte für die richtigen ansehen. Diese Wahrscheinlichkeit wird desto grösser werden, je mehr Versuche mit den verschiedensten Grundsubstanzen ausgeführt werden, bei denen die für den absolut reinen Stoff berechneten K. G. immer grösser sein werden, als die thatsächlich bei den möglichst gereinigten Stoffen beobachteten.

Was nun die Gültigkeit der Formel $V = k\sqrt{c}$ für grössere Kon-

zentrationen der Verunreinigung anbetrifft, so scheint sie nur bis zu ungefähr 8 Molen Fremdstoff auf 100 Mole Grundsubstanz gültig zu sein. Dieser Umstand ist weiter nicht auffällig, wenn man sich erinnert, dass auch die für die Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung etc. geltenden Formeln nur für verdünnte Lösungen Gültigkeit haben.

Aus diesen Darlegungen ist es ersichtlich, dass uns durch die Bestimmung der Verminderung der K. G. zum erstenmal ein Weg gegeben ist, auf dem es möglich ist, zu entscheiden, ob ein Stoff rein ist oder nicht. Ein solcher Weg war bisher noch nicht vorhanden, da die Gefrierpunkts- und Siedepunktsbestimmungen, mit denen bisher die Reinheit, namentlich organischer Verbindungen, festgestellt wurde, nichts weiter besagen, als dass der betreffende Stoff mit den vorhandenen Methoden nicht weiter gereinigt werden kann.

Die kolligative Natur der K. G.-Verminderung giebt uns auch die Möglichkeit, sie zu Molekulargewichtsbestimmungen zu benutzen, und zwar würde folgende Formel zur Anwendung kommen:

$$m = \frac{g(1-A)}{N\left(A + \frac{Ax}{100} - \frac{x}{100}\right)}, \text{ wobei } A = \left(\frac{V}{10k}\right)^2 \text{ und } N = \frac{G}{M} \text{ ist.}$$

Die Buchstaben bedeuten folgendes:

m das unbekannte Molekulargewicht des zugesetzten Stoffes,
M das Molekulargewicht der Grundsubstanz (Lösungsmittel),
g das Gewicht des zugesetzten Stoffes,
G das Gewicht der Grundsubstanz,
V die Verzögerung der K. G. $= G_R - G_n$,
x die in der Grundsubstanz schon vorhandene Verunreinigung,
k die für die betreffende Grundsubstanz charakteristische Verminderungskonstante.

Diese Formel erhalte ich aus der Gleichung:

$$V = 10k \sqrt{\frac{\frac{g}{m} + \frac{xG}{100M}}{\frac{G}{M} + \frac{g}{m} + \frac{xG}{100M}}}.$$

Der unter dem Wurzelzeichen stehende Ausdruck bedeutet nichts anderes, als die durch den Molenbruch ausgedrückte Konzentration der Verunreinigung.

Ist die Grundsubstanz verhältnismässig rein (0·4—0·5 Mole pro 100 Mole Grundsubstanz im Maximum), so ist $\frac{Ax}{100}$ sehr klein im Vergleich

zu A, kann also dann vernachlässigt werden. Die Formel erhält dann folgende einfachere Gestalt:

$$m = \frac{g\,(1 - A)}{N\left(A - \frac{x}{100}\right)}.$$

Der Vorzug, den eine derartige Methode der Molekulargewichtsbestimmung vor den bisherigen Methoden haben würde, besteht darin, dass erstens solche Molekulargewichtsbestimmungen schon mit sehr kleinen Substanzmengen ausgeführt werden können. Die Füllung von vier kapillaren Röhren, wie ich sie zu meinen Versuchen benutzt habe, erforderte nur 0·25 g Schmelze. Ein weiterer Vorzug würde darin bestehen, dass man keine komplizierten Apparate dazu nötig hat, da ein Thermostat nicht unbedingt erforderlich ist, und die Sekundenuhr auch durch eine Taschenuhr mit Sekundenzeiger ersetzt werden kann. Die übrigen Apparate kann sich jeder, der etwas Übung im Glasblasen hat, leicht selbst anfertigen.

Ausser zu Molekulargewichtsbestimmungen könnte die Messung der Verminderung der K. G. auch dann Anwendung finden, wenn es sich darum handelt, in einem gegebenen Moment die in Molen ausgedrückte Konzentration eines oder mehrerer gelöster Stoffe festzustellen. So könnte sie z. B. zu Löslichkeitsbestimmungen dienen, da für die Verminderung der K. G. nur der gelöste Teil in Betracht kommt, der ungelöste dagegen, wie ich mich in einem Fall überzeugt habe, keinen Einfluss auf die K. G. ausübt.

Weiterhin kann die K. G.-Bestimmung auch zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten benutzt werden, jedoch nur dann, wenn die Zahl der verschwindenden Mole grösser oder kleiner ist, als die Zahl der entstehenden. Solche Fälle scheinen bei in Benzoësäureanhydrid gelöstem Resorcin und Brenzkatechin und gelöster Salicylsäure vorzuliegen.

Schliesslich will ich noch auf eine Erscheinung hinweisen, die auch schon von Bogojawlenski und Tammann beobachtet worden ist. Bei Zusatz von Brenzkatechin, Azobenzol, β-Naphtol, Salol, Benzoësäureanhydrid und anderen Stoffen zu Benzophenon, zeigte sich, nachdem die Schmelze auskrystallisiert war, an beiden Enden des Rohres die Ausscheidung eines klaren Flüssigkeitstropfens; bei Naphtalin, Mandel- und Zimtsäure war diese Erscheinung nicht zu sehen. Merkwürdig ist aber dabei, dass diese Tröpfchen gleich nach Beendigung der Krystallisation noch nicht vorhanden waren, sondern sich erst im Laufe von ca. 5—10 Minuten bildeten. Bei Benzoësäureanhydrid war diese Tröpfchenausscheidung bei Zusatz von Naphtalin, Nitrotoluol und anderen

Hosted by Google

Stoffen auch zu beobachten. Bei reinen Substanzen, oder wenn die Menge der zugesetzten Fremdstoffe nur gering war, trat diese Erscheinung nicht auf, sie ist also immer ein Zeichen dafür, dass der Stoff grössere Mengen von Verunreinigungen enthält.

Zum Schluss gebe ich hier noch eine

kurze Zusammenstellung der Resultate:

1. Die Verminderung der K. G. durch zugesetzte Fremdstoffe ist eine kolligative Eigenschaft, d. h. äquimolekulare Mengen verschiedener Fremdstoffe bewirken die gleiche Verminderung.

2. Die Verminderung ist proportional der Quadratwurzel der Konzentration des Fremdstoffes.

3. Durch Messung dieser Verminderungen ist eine Entscheidung darüber möglich, ob ein Stoff rein ist oder nicht, und wie gross im letzteren Fall die in Molen ausgedrückte Konzentration der Verunreinigung ist, und wie gross die K. G. der absolut reinen Substanz sein müsste.

4. Wegen der kolligativen Natur der K. G.-Verminderung kann man die Messung derselben zu Molekulargewichtsbestimmungen verwenden.

Vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig in der Zeit vom April 1901 bis zum April 1902 ausgeführt. Die Anregung zu diesen Untersuchungen verdanke ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, den ich an dieser Stelle ersuche, für das warme Interesse an dieser Arbeit, die zahlreichen guten Ratschläge und für das mir stets bewiesene Wohlwollen während meiner Studienzeit in Leipzig meinen ergebensten Dank entgegen nehmen zu wollen.

Herrn Dr. C. A. Ernst, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, und der mir stets in liebenswürdigster Weise mit Rat und That zur Seite gestanden hat, bringe ich hierdurch meine aufrichtige Erkenntlichkeit zum Ausdruck. Den Herren Prof. Dr. Wagner, Subdirektor Dr. R. Luther und ganz besonders Herrn Dr. W. Böttger bin ich für die vielseitige Anregung und ihre mir stets bereitwilligst gewährte Unterstützung zu grossem Dank verpflichtet.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, Juni 1902.

Hosted by Google

Über die Dissociationskonstante des Wassers und die elektromotorische Kraft der Knallgaskette.

Von

G. Preuner.

Die Bestimmung des Gleichgewichts zwischen reagierenden Stoffen liefert bekanntlich auch die bei der Reaktion geleistete maximale Arbeit oder, was dasselbe bedeutet, die mit der Reaktion verbundene Änderung der freien Energie. Denn ist K die Gleichgewichtskonstante, so giebt bei isochorem Verlauf des Vorganges der Ausdruck $RT \ln K$ die gesuchte maximale Arbeit für den Fall, dass die Konzentrationen der reagierenden Stoffe vor Eintritt des Prozesses und die Konzentrationen der Reaktionsprodukte nach beendigtem Prozesse den Wert 1 haben[1]). Die so definierte Arbeit wird als „freie Bildungsenergie" der Reaktionsprodukte bezeichnet und giebt ein Mass für die Affinität des chemischen Vorganges. Die Summe aus der freien Bildungsenergie und den zur Reduktion der thatsächlich vorhandenen Konzentrationen auf die Konzentration 1 erforderlichen Arbeitswerten liefert die gesuchte maximale Arbeit für einen beliebigen chemischen Prozess. Sind für einige der verschiedenen Reaktionen, welche zwischen einer Zahl gegebener Stoffe stattfinden können, die Änderungen der freien Energie bekannt, so ist ferner die Möglichkeit gegeben, die Arbeit für gewisse andere Reaktionen zwischen diesen Stoffen zu berechnen. Dies ist namentlich dann von Wichtigkeit, wenn die direkte Bestimmung einer gesuchten Affinität ausgeschlossen ist. Ein interessantes Beispiel hierfür giebt Nernst in seiner Theoretischen Chemie[2]).

Er benutzt die bekannten Gleichgewichtsbedingungen bei der Vereinigung des Kohlenoxyds mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd und die Reduktion der Kohlensäure durch Kohle zu Kohlenoxyd, um die maximale Arbeit, die bei der Verbrennung des Kohlenstoffs gewonnen werden kann, zu ermitteln. Werden die Werte für $RT \ln K$ in den drei angeführten chemischen Prozessen mit A_1, A_2, A_3 bezeichnet, so giebt die Addition der beiden bekannten Energiegleichungen:

---

[1]) Nernst, Theoret. Chemie 597. [2]) Ebenda 639.

Hosted by Google

$$2CO + O_2 = 2CO_2 + A_1 \text{ und } C + CO_2 = 2CO + A_2$$

sofort die gesuchte wichtige Energiegleichung:

$$C + O_2 = CO_2 + A_3, \text{ wo } A_3 = A_1 + A_2 \text{ ist.}$$

Im Folgenden wird der Fall behandelt, dass für die Stoffe: CO_2, O_2 und H_2 die Gleichgewichtsbedingungen in den Reaktionen:

$$2CO + O_2 = 2CO_2 \quad (1)$$

und:

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \quad (2)$$

gegeben sind. Aus der Kenntnis dieser Gleichgewichtsbedingungen ergiebt sich die Dissociationskonstante für die Wasserzersetzung.

Das Gleichgewicht für die erste Reaktion, die ja auch zur Affinitätsbestimmung der Kohlenstoffverbrennung von Nernst benutzt wurde, ist seit längerer Zeit durch Versuche von Deville und Rechnungen von Le Chatelier[1]) bekannt. Letzterer stellte in einer Tabelle die auf 100 Moleküle CO_2 kommende Zahl zerfallener Moleküle zusammen und zwar für Drucke von 0·001—100 Atmosphären und für Temperaturen von 1000—4000°,

Die Gleichgewichtsbedingungen für die Reaktion (2) $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ ist neuerdings von Boudouard[2]) untersucht worden.

Die Ermittelung der Dissociationskonstante des Wassers bietet dadurch ein besonderes Interesse, dass sie es zugleich ermöglicht, den Wert für die elektromotorische Kraft der Knallgaskette zu berechnen.

Auf Anregung von Herrn Prof. Nernst, der mich auf die vorstehend angegebene Möglichkeit aufmerksam machte, habe ich versucht, die Rechnung durchzuführen.

Berechnung der Konstanten K_1 der Reaktion (1) für die Temperatur 1000°. In den folgenden Rechnungen werden durch: c, c_1, c_2, c_3, c_4 die Konzentrationen des Wasserdampfes, Wasserstoffs, Sauerstoffs, der Kohlensäure und des Kohlenoxyds bezeichnet. Ferner seien p, p_1, p_2, p_3, p_4 die betreffenden Partialdrucke. Als Einheit der Konzentration ist ein g-Molekül pro Liter, als Einheit des Druckes Atmosphärendruck genommen worden. Der Wert für die Gaskonstante R ist bei diesen Masseinheiten 0·0821[3]). K_1 und K_2 seien die Konstanten der Reaktionen (1) und (2), K_3 die Dissociationskonstante des

---

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 782 (1888).

[2]) Recherches sur les équilibres chimiques. Thèses présentées à la faculté des Sciences de Paris, janvier 1901.

[3]) Nernst, Theoret. Chemie 43.

Hosted by Google

Wassers. Es ist:

$$c_2 \,.\, c_4{}^2 = K_1 \,.\, c_3{}^2, \tag{3}$$

$$c_1 \,.\, c_3 = K_2 \,.\, c \,.\, c_4, \tag{4}$$

und:

$$c_1{}^2 \,.\, c_2 = K_3 \,.\, c^2. \tag{5}$$

Aus (3), (4) und (5) folgt:

$$K_1 \,.\, K_2{}^2 = \frac{c_1{}^2 \,.\, c_2}{c^2} = K_3 \,. \tag{6}$$

Da die mit Hilfe von K_1 und K_2 zu ermittelnde Konstante K_3 auf Zimmertemperatur umgerechnet werden muss, ist es zweckmässig, die Konstante K_1 für die niedrigste Temperatur, für welche die nötigen Zahlen vorhanden sind, zu Grunde zu legen. Diese Temperatur ist in der Tabelle von Le Chatelier 1000°. Die für die zerfallenen Moleküle Kohlensäure angegebenen Zahlen geben nach Division durch 100 den Dissociationsgrad α.

Der Gesamtdruck P unterscheidet sich bei dieser Temperatur nur wenig von p_3. Man erhält also: $p_3 = P$, $p_4 = \alpha \,.\, P$ und $p_2 = \frac{\alpha}{2} \cdot P$. Bezeichnet man das Produkt $RT \,.\, K_1$ durch $\mathfrak{K}_1$, so ist $\mathfrak{K}_1 = \frac{p_2 \,.\, p_4{}^2}{p_3{}^2}$. Hiernach erhält man aus der Tabelle bei den Drucken:

0·001	0·01	0·1	1	10	100

für $\mathfrak{K}_1$ die Werte:

$17{\cdot}2 \,.\, 10^{-11}$	$13{\cdot}5 \,.\, 10^{-11}$	$11{\cdot}0 \,.\, 10^{-11}$	$10{\cdot}8 \,.\, 10^{-11}$	$13{\cdot}5 \,.\, 10^{-11}$	$15{\cdot}8 \,.\, 10^{-11}$,

woraus sich der mittlere Wert: $\mathfrak{K}_1 = 13{\cdot}6 \,.\, 10^{-11}$ ergiebt[1]). Für K_1 folgt der Wert: $\underline{K_1 = 13{\cdot}10^{-13}}$.

Berechnung der Konstanten K_2 und K_3 für die Temperatur 1000°. Boudouard kommt zu einem Gleichgewichtszustand zwischen CO_2, CO, H_2 und H_2O bei 850° und bei 1100°. Er giebt die im Gleichgewichtszustand vorhandenen Mengen CO_2, CO, H_2 und H_2O in Volumprozenten an, so dass diese Zahlen in der Gleichung: $K_2 = \frac{c_1 \,.\, c_3}{c \,.\, c_4}$ für die Konzentrationen eingesetzt werden können. Die von Boudouard erhaltenen Zahlen sind für 1100°:

CO	H_2O	CO_2	H_2
29·2	17·5	30·4	20·9

---

[1]) Selbstverständlich müsste für $\mathfrak{K}_1$ bei allen Drucken derselbe Wert gefunden werden. Es ist dies nicht der Fall, weil zur Berechnung die abgerundeten Zahlen, welche Le Chatelier angiebt, angewandt worden sind. Die Benutzung des Mittelwertes bietet den Vorteil, dass sich die durch die ungenaue Rechnung bedingten Fehler zum grössten Teil herausheben werden.

Hosted by Google

Hieraus ergiebt sich für K_2 bei 1100° der Wert: 1·36. Um K_2 bei 1000° zu ermitteln, benutzt man die van't Hoffsche Formel. Diese giebt hier, da bei der Bildung von Kohlenoxyd und Wasserdampf aus Kohlensäure und Wasserstoff 10000 cal. absorbiert werden:

$$\log K_{2\,(1273)} = \log K_{2\,(1373)} + \frac{10000}{2 \, . \, 2{\cdot}3025} \cdot \frac{1373 - 1273}{1273 \, . \, 1373}.$$

Danach ist K_2 bei 1000 gleich 1·8. Berechnet man den Wert der Konstanten K_2 aus den Versuchen Boudouards bei 850°, so erhält man den Wert 3·5. Indessen ist der Gleichgewichtszustand bei 850° nicht so sicher erreicht worden, so dass dieser Wert nur benutzt worden ist, um die vorher für K_2 erhaltene Zahl nach oben abzurunden. Es ist daher der Wert: $K_2 = 2$ angewandt worden. In der folgenden Rechnung kommt dieser Wert K_2 nur als Logarithmus neben einem verhältnismässig grossen Summandus vor, so dass im wesentlichen nur seine Grössenordnung in Betracht kommt (ebenso bei K_1).

Da der Gleichung (6) zufolge: $K_1 . K_2{}^2 = K_3$ ist, so erhält man für K_3 bei 1000° den Wert: $\underline{K_3 = 5{\cdot}2 \, . \, 10^{-12}}$.

Umrechnung der Konstanten K_3 auf Zimmertemperatur (20°). Die Bildungswärme von 2 Molen Wasserdampf aus 2 Molen Wasserstoff und 1 Mol Sauerstoff beträgt bei 100° rund 2·58000 cal.[1]). Die Änderung dieser Verbrennungswärme mit der Temperatur im Intervall von 0—1000° ist nur gering; in der bekannten Formel $\frac{dQ}{dT} = \Sigma c$, in der die Bildungswärme als Funktion der Wärmekapazitäten der reagierenden Stoffe und des Reaktionsproduktes erscheint, ist hier nämlich: $\Sigma c = 2 c_p' + c_p'' - 2 c_p'''$, wenn c_p', c_p'', c_p''' die Molekularwärmen des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Wasserdampfes bei konstantem Drucke bedeuten. Die spezifischen Wärmen der Gase wachsen beträchtlich mit steigender Temperatur. Nach Mallard und Le Chatelier[2]) ist die mittlere Molekularwärme der permanenten Gase innerhalb der Temperaturen 0° und t^0 bei konstantem Drucke: $6{\cdot}76 + 0{\cdot}00122\,t$, die des Wasserdampfes: $7{\cdot}77 + 0{\cdot}00287\,t$. Die obige Formel liefert, wenn man für die Molekularwärmen des Wasserstoffs, Sauerstoffs, Wasserdampfes die betreffenden linearen Gleichungen einsetzt, als Wert der Verbrennungswärme von 2 Molen Wasserstoff bei 1000° 2 . 59180 cal.

Da bei der Reaktion 1 Mol Gas verschwindet, erhält man durch Subtraktion von $1{\cdot}99 . T$ von den Verbrennungswärmen für die Wärme-

[1]) Ostwald, Chemische Energie, Thermochemie.

[2]) Nernst, Theoret. Chemie 48.

Hosted by Google

tönungen die Werte:

2·57910 cal. bei 1000°,
2·57630 „ „ 100°.

Die Wärmetönung kann also innerhalb des in der Rechnung vorkommenden Temperaturintervalles als konstant angesehen werden. Es wurde der mittlere Wert 2.57800 benutzt.

Aus dieser Wärmetönung und aus dem Werte der Konstanten K_3 bei 1000° ergiebt sich mit Hilfe der van't Hoffschen Formel für K_3 bei 20° der Wert: $\underline{5 \cdot 7 \,.\, 10^{-78}}$.

Die Gleichgewichtskonstante für die Bildung von Wasserdampf aus Wasserstoff und Sauerstoff bei 20° ist gleich dem reziproken Werte der Dissociationskonstante bei dieser Temperatur. Die freie Bildungsenergie des Wasserdampfes bei 20° ist demnach (vgl. die Einleitung):

$$RT \ln \frac{1}{5 \cdot 7 \,.\, 10^{-78}} = RT \ln (1 \cdot 76 \,.\, 10^{77}).$$

Dieser Ausdruck gilt für den isochoren Verlauf des Vorganges, wenn nämlich die reagierenden Gase unendlich grossen Behältern entzogen, resp. zugefügt werden. Fällt diese Voraussetzung fort, so ist bei Reaktionen, die mit Volumänderung verlaufen, die Arbeit, welche das System bei letzterer leistet, zu berücksichtigen. Diese Arbeit hat für ein verschwundenes gasförmiges oder gelöstes Mol den Wert $-RT$, für ein entstandenes den Wert $+RT$. Werden durch Vereinigung von 2 Molen Wasserstoff und 1 Mol Sauerstoff von der Konzentration 1, 2 Mole Wasserdampf von der Konzentration 1 gebildet, während infolge dieses Prozesses gleichzeitig 1 Mol Gas verschwindet, so beträgt demnach die gesamte hierbei gewonnene maximale Arbeit:

$$\underline{RT \,.\, \ln (1 \cdot 76 \,.\, 10^{77}) - RT.}$$

Berechnung der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette.

Bezeichnet E die elektromotorische, in Volt angegebene Kraft eines galvanischen Elementes, so ist die bei der Umsetzung eines g-Äquivalentes geleistete Arbeit gleich $96540 \,.\, E$ Voltcoulomb oder $23110 \,.\, E$ g-Kalorien. Da in der Knallgaskette entsprechend der Formel $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ vier g-Äquivalente umgesetzt werden, so beträgt die bei der Bildung von diesen zwei Molen Wasser als elektrische Energie frei werdende Arbeit $4 \cdot 96540 \,.\, E$ Voltcoulomb oder $4 \cdot 23110 \,.\, E$ g-Kalorien. Während das Element diese Arbeit leistet, verschwinden unter konstantem Druck, nämlich Atmosphärendruck, zwei Mole Wasserstoffgas an der Wasserstoffelektrode und ein Mol Sauerstoffgas an der Sauerstoffelek-

Hosted by Google

trode; es wird daher eine Arbeit von dem Werte $3RT$ dem System von aussen zugeführt. Wenn sich also mit Hilfe der Knallgaskette zwei Mole Wasserstoffgas von Atmosphärendruck und ein Mol Sauerstoffgas von demselben Drucke zu flüssigem Wasser verbinden, so beträgt die gesamte von dem System gelieferte Arbeit:

$$\underline{4 \cdot 23110 . E - 3RT.}$$

Diese Arbeit kann man als einen Teil der um RT verminderten freien Bildungsenergie des Wasserdampfes bei 20°, deren Wert in der vorangegangenen Rechnung ermittelt wurde, betrachten. Der Ausdruck: $RT \ln 1 \cdot 76 . 10^{77} - RT$ giebt die maximale Arbeit für den Fall, dass die Konzentrationen des Wasserstoffs und Sauerstoffs vor der Vereinigung und die Konzentration des gebildeten Wasserdampfes gleich 1 sind.

Es sollen nun folgende fünf Prozesse bei 20° ausgeführt werden:

I. Zwei Mole Wasserstoff werden vom Druck bei der Konzentration 1 auf Atmosphärendruck ausgedehnt. Da als Einheit des Druckes eine Atmosphäre, als Einheit der Konzentration ein g-Molekül im Liter gewählt ist, beträgt bei der Konzentration 1 der Druck: $RT = 0 \cdot 0821 . 293 = 24 \cdot 06$ Atmosphären.

Gewonnene Arbeit: $2RT \ln \frac{24 \cdot 06}{1}$.

II. Ein Mol Sauerstoff wird von dem Druck bei der Konzentration 1 auf Atmosphärendruck ausgedehnt.

Gewonnene Arbeit: $RT \ln \frac{24 \cdot 06}{1}$.

III. Die beiden Mole Wasserstoff von Atmosphärendruck und das eine Mol Sauerstoff von Atmosphärendruck werden in der Knallgaskette zu flüssigem Wasser vereinigt.

Gewonnene Arbeit: $4 \cdot 23110 . E - 3RT$.

IV. Die gebildeten beiden Mole flüssigen Wassers werden bei 20° in Dampfform übergeführt.

Gewonnene Arbeit: $2RT$.

V. Die beiden Mole Wasserdampf werden von ihrem Dampfdruck bei 20° gleich $\frac{17 \cdot 36}{760}$[1] $= 2 \cdot 28 . 10^{-2}$ auf den Druck bei der Konzentration 1 gebracht.

Gewonnene Arbeit: $-2RT \ln \frac{24 \cdot 06}{2 \cdot 28 . 10^{-2}}$.

---

[1]) Landolt-Börnstein, Tabellen.

Hosted by Google

Die Summe der Arbeiten I.—V. ist der Arbeit: $RT\ln(1{\cdot}76.10^{77}) - RT$ gleichzusetzen, da vom gleichen Anfangs- zum gleichen Endzustand übergegangen wurde. Es ist also:

$$2.RT\ln\frac{24{\cdot}06}{1} + RT\ln\frac{24{\cdot}06}{1} + 4.23110.E - 3RT + 2RT$$

$$-2RT\frac{24{\cdot}06}{2{\cdot}28.10^{-2}} = RT\ln(1{\cdot}76.10^{77}) - RT$$

oder: $$4.23110.E = RT\ln\left[1{\cdot}76.10^{77}.\frac{1}{2{\cdot}28^2.10^{-4}.24{\cdot}06}\right]. \qquad (7)$$

Dieser Ausdruck soll zunächst in eine andere Form gebracht werden. Die Zahl $1{\cdot}76.10^{77}$ stellt den reziproken Wert der Dissociationskonstante des Wassers bei 20^0 dar. Aus der Gleichung (6) für die Konzentrationen: $\frac{c^2}{c_1^2.c_2} = \frac{1}{K_3} = 1{\cdot}76.10^{77}$ ergiebt sich, wenn π den Wasserdampfdruck bei 20^0, π_1 und π_2 die Partialdrucke des in diesem Wasserdampfe beim Gleichgewichtszustand enthaltenen Wasserstoffs und Sauerstoffs darstellen:

$$1{\cdot}76.10^{77} = \frac{\pi^2}{\pi_1^2.\pi_2}\cdot RT = \frac{2{\cdot}28^2.10^{-4}.24{\cdot}06}{\pi_1^2.\pi_2}.$$

Setzt man diesen Wert für $1{\cdot}76.10^{77}$ in Gleichung (7) ein, so folgt:

$$4.23110.E = RT\ln\left(\frac{1}{\pi_1^2.\pi_2}\right). \qquad (8)$$

Zu demselben Resultate gelangt man auf einem etwas anderen Wege, indem man nämlich die Betrachtungen von Helmholtz über den Einfluss des Druckes auf die elektromotorische Kraft der Polarisation benutzt. Dieser Einfluss lässt sich rechnungsmässig dadurch verfolgen, dass man die Theorie der Konzentrationsketten anwendet. Denn die Unterschiede der elektromotorischen Kraft des Gases an jeder der Elektroden lassen sich auf den Fall reduzieren, wo Elemente mit nur je einem Gase, aber in verschiedenen Konzentrationen gebildet werden. Befindet sich die Gaskette unter Atmosphärendruck, so ist auch der Druck der Gase an den Elektroden gleich einer Atmosphäre; nimmt an der Wasserstoffelektrode der Druck bis auf p_1 ab, so ist die Abnahme des Potentialsprunges an dieser Elektrode:

$$1/2\cdot\frac{1{\cdot}99.T}{23110}\cdot\ln\frac{1}{p_1}.$$

Ebenso nimmt, wenn man sich an der Sauerstoffelektrode den Druck bis auf p_2 verringert denkt, die elektromotorische Kraft daselbst ab um:

Hosted by Google

$$^1/_4 \cdot \frac{1{\cdot}99 . T}{23110} \cdot \ln \frac{1}{p_2} \cdot$$

Die Gesamtabnahme der elektromotorischen Kraft ist also:

$$^1/_4 \cdot \frac{R\,T}{23110} \cdot \ln \frac{1}{p_1{}^2 . p_2} \cdot$$

Es wird nun der Fall betrachtet, dass $p_1 = \pi_1$ und $p_2 = \pi_2$ ist, wo π_1 und π_2, die oben angegebene Bedeutung haben. Ist die elektromotorische Kraft des Elementes bei diesen Drucken π_1 und π_2 gleich E', so beträgt die Abnahme:

$$E - E' = \frac{R\,T}{4.23110} \cdot \ln \left(\frac{1}{\pi_1{}^2 . \pi_2} \right) \cdot \tag{9}$$

Nun sind beide Elektroden in Berührung mit flüssigem Wasser. An der Wasserstoffelektrode ist daher neben dem Wasserstoff, der hier bis auf seinen Gleichgewichtsdruck π_1 herabgesunken ist, stets gleichzeitig infolge freiwilliger Wasserzersetzung Sauerstoff vom Drucke π_2 vorhanden. Ebenso muss sich an der Sauerstoffelektrode neben Sauerstoff vom Drucke π_2 Wasserstoff vom Drucke π_1 befinden. Beide Elektroden sind vollkommen gleich, und die elektromotorische Kraft E' muss demnach gleich Null sein. Gleichung (9) geht dann in die vorher für E erhaltene Gleichung (8) über:

$$\underline{4.23110 . E = R\,T \ln \left(\frac{1}{\pi_1{}^2 . \pi_2} \right) \cdot}$$

Gleichung (8) war durch Umformung hervorgegangen aus Gleichung (7):

$$4.23110 . E = R\,T \ln \left[\frac{1{\cdot}76 . 10^{77}}{2{\cdot}28^2 . 10^{-4} . 24{\cdot}06} \right] \cdot$$

Da in letzter Gleichung die Arbeit links in cal. ausgedrückt ist, muss dies auch auf der rechten Seite geschehen, indem $R = 1{\cdot}99$ gesetzt wird. Geht man vom natürlichen zum Dezimallogarithmus über, so wird schliesslich:

$$E = \frac{1{\cdot}99 . 293 . 2{\cdot}3025}{4.23110} \cdot \log \left[\frac{1{\cdot}76 . 10^{77}}{2{\cdot}28^2 . 10^{-4} . 24{\cdot}06} \right] \text{ Volt oder:}$$

$$\underline{\underline{E = 1{\cdot}15 \text{ Volt.}}}$$

Die Gleichung (8) zeigt noch, da in ihr nur das Produkt $\pi_1{}^2 . \pi_2$ vorkommt, dass es für den Wert von E unerheblich ist, ob überschüssiger Wasserstoff oder Sauerstoff — etwa aus der Atmosphäre — zugegen ist. Denn dieses Produkt bleibt konstant.

Die verhältnismässig gute Übereinstimmung des für die elektro-

Hosted by Google

motorische Kraft der Knallgaskette berechneten mit dem beobachteten Werte (1·10—1·12) gewährt einige Sicherheit für die Richtigkeit der experimentell ermittelten Grössen, die die Rechnung ermöglichten, nämlich der Gleichgewichtskonstanten in den Reaktionen:

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \text{ und } 2\,CO + O_2 = 2\,CO_2.$$

Ferner ist zu den wenigen Beispielen für die Möglichkeit einer Gleichsetzung von Änderungen der freien Energie eines Systems, die einerseits durch Elektrolyse, andererseits mit Hilfe isothermer Destillation bewirkt wurden, in der vorliegenden Arbeit ein neues geliefert worden.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut.

Hosted by Google

Zahlenbeispiel zur neueren Theorie der Lösungen.

Von

J. B. Goebel.

Relativ einfache Formeln ergiebt die neuere Theorie der Lösungen in ihrer Anwendung auf binäre Elektrolyte.

Nach Nernst wird das Gesetz der chemischen Massenwirkung durch die Formel ausgedrückt[1]):

$$\frac{c_2^2}{c_1} e^{2c_2(\alpha_2 + \alpha_{23} - \alpha_{12}) + c_1(2\alpha_{12} - \alpha_1)} = K.$$

In dieser Gleichung ist: K die Dissociationskonstante, α_1 ein Koëffizient, welcher der gegenseitigen Wechselwirkung der neutralen Moleküle, je α_2 und α_{23} ein solcher, welcher der gegenseitigen Wechselwirkung der Ionen, α_{12} endlich ein solcher, welcher der gegenseitigen Beinflussung von Ion und Nichtelektrolyt Rechnung trägt; ferner c_1 die Konzentration der elektrisch neutralen Moleküle, c_2 die Konzentration der Ionen.

Nimmt man, wie es gewöhnlich geschieht, an, dass der Einfluss der elektrisch neutralen Moleküle aufeinander verschwindend klein sei ($\alpha_1 = 0$), und führt noch die „Gesamtkonzentration“:

$$c = c_1 + c_2$$

in die obige Gleichung ein, so geht dieselbe leicht in die Form über:

$$\frac{c_2^2}{c - c_2} e^{2c\alpha_{12} + 2c_2(\alpha_2 + \alpha_{23} - 2\alpha_{12})} = K. \qquad (1)$$

Bei der Anwendung dieser Gleichungen muss im besonderen darauf Rücksicht genommen werden, dass die Konzentrationen auszudrücken sind durch das Verhältnis der Molekülzahl von gelöstem Stoff zur Molekülzahl des Lösungsmittels.

Man findet nun leicht, dass die in solcher Art definierten Konzentrationen mit den Normalkonzentrationen in folgender Beziehung stehen:

$$c_{(\text{normal})} = \frac{G_0}{m_0} c_{(\text{Molekülzahlenverhältnis})},$$

in welcher Gleichung $G_0 = 1000$ das Gewicht von 1 Liter Lösungs-

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 493 (1901)

mittel (Wasser) in g, m_0 das Molekulargewicht des Lösungsmittels bezeichnet.

Man braucht also nur dafür zu sorgen, dass in den obigen Gleichungen die sämtlichen Konzentrationen den Faktor $\frac{G_0}{m_0}$ erhalten, um sofort zu Formeln übergehen zu können, in welchen die Normalkonzentrationen erscheinen. Setzt man z. B.:

$$\left.\begin{aligned} \alpha_{12} &= \frac{G_0}{m_0}\beta_{12} \\ \alpha_2 + \alpha_{23} &= 2\frac{G_0}{m_0}\beta_{22} \\ K &= \frac{m_0}{G_0}L \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

so geht Gleichung (1) über in:

$$\frac{G_0}{m_0}\,\frac{c_2^{\,2}}{c-c_2}\,e^{2\beta_{12}\frac{G_0}{m_0}c-4(\beta_{12}-\beta_{22})\frac{G_0}{m_0}c_2} = L.$$

In dieser Gleichung erscheinen sämtliche Konzentrationen mit $\frac{G_0}{m_0}$ multipliziert. Man kann deshalb einfacher schreiben:

$$\frac{c_2^{\,2}}{c-c_2}\,e^{2\beta_{12}c-4(\beta_{12}-\beta_{22})c_2} = L, \qquad (3)$$

in welcher Gleichung für c und c_2 die betreffenden Normalkonzentrationen einzuführen sind. Diese Gleichung lässt sich auch sehr leicht in die neuerdings von Herrn Jahn entwickelte Gleichung für die Dissociationsisotherme überführen[1]).

Ferner kann man nach Nernst für einen binären Elektrolyten (wenn wieder $\alpha_1 = 0$ gesetzt wird) die Gefrierpunktserniedrigung t nach der Formel berechnen:

$$\frac{t\varrho}{RT_0^{\,2}} = c + c_2 + 2\alpha_{12}cc_2 + (\alpha_2 + \alpha_{23} - 2\alpha_{12})c_2^{\,2},$$

worin ϱ die molekulare Schmelzwärme, T_0 den Gefrierpunkt des Wassers, R die Gaskonstante bedeutet.

Setzt man auch hierin aus den Substitutionsgleichungen (2) für α_{12} und $\alpha_2 + \alpha_{23}$ die betreffenden Ausdrücke ein, so erhält man:

$$\frac{t\varrho}{RT_0^{\,2}} = c + c_2 + 2\beta_{12}\frac{G_0}{m_0}cc_2 - 2(\beta_{12}-\beta_{22})\frac{G_0}{m_0}c_2^{\,2}.$$

Denkt man sich auf beiden Seiten dieser Gleichung mit $\frac{G_0}{m_0}$ mul-

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 257 (1902).

tipliziert, so erscheint jede Konzentration mit dem Faktor $\frac{G_0}{m_0}$ behaftet, und man kann zu Normalkonzentrationen übergehen:

$$\frac{G_0}{m_0}\frac{t\varrho}{RT_0^2} = c + c_2 + 2\beta_{12}cc_2 - 2(\beta_{12} - \beta_{22})c_2^2.$$

Setzt man alsdann: $\varrho = m_0 q_0$,

so dass also q_0 die Schmelzwärme pro 1 g bedeutet, so hat man, da $G_0 = 1000$:

$$1000\frac{tq_0}{RT_0^2} = c + c_2 + 2\beta_{12}cc_2 - 2(\beta_{12} - \beta_{22})c_2^2. \tag{4}$$

Auch diese Formel lässt sich unmittelbar in die betreffende Jahnsche Formel überführen.

Herr Nernst bezeichnete die Bestimmung der α-Werte für eine Reihe von Beispielen als das nächsterwünschte Ziel der Forschungen auf diesem Gebiete. In der vorliegenden Arbeit soll an zwei Beispielen gezeigt werden, dass sich in den zu betrachtenden Fällen das vorhandene Beobachtungsmaterial zur hinreichend genauen Berechnung der Zahlen β_{12}, β_{22} und L recht wohl verwerten lässt.

Die Lösung dieser Aufgabe ist freilich mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft, indem sie gleichbedeutend ist mit der Auflösung eines Systems von transcendenten Gleichungen mit einer verhältnismässig grossen Zahl von Unbekannten.

Kennt man für drei Konzentrationen c', c'', c''' die entsprechenden Gefrierpunktserniedrigungen t', t'', t''', so liefern offenbar die Gleichungen (3) und (4) je drei Gleichungen. Die so entstehenden sechs Gleichungen genügen vollkommen zur Berechnung der sechs Unbekannten c_2', c_2'', c_2''', β_{12}, β_{22} und L.

Den in Gleichung (4) vorkommenden Ausdruck $1000\frac{q_0}{RT_0^2}$ berechnete Jahn zu 0·5391[1]). Setzt man ferner noch abkürzend:

$$l = \ln L,$$

so lassen sich die sechs Bestimmungsgleichungen wie folgt schreiben:

$$\left.\begin{aligned}
2\beta_{12}c' - 4(\beta_{12} - \beta_{22})c_2' + \ln\frac{c_2'^2}{c' - c_2'} &= l \\
2\beta_{12}c'' - 4(\beta_{12} - \beta_{22})c_2'' + \ln\frac{c_2''^2}{c'' - c_2''} &= l \\
2\beta_{12}c''' - 4(\beta_{12} - \beta_{22})c_2''' + \ln\frac{c_2'''^2}{c''' - c_2'''} &= l
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 491 (1901).

Hosted by Google

$$\left.\begin{aligned} c_2' + 2\beta_{12}c'\,c_2' - 2(\beta_{12}-\beta_{22})c_2'^2 &= 0{\cdot}5391\,t' - c' \\ c_2'' + 2\beta_{12}c''\,c_2'' - 2(\beta_{12}-\beta_{22})c_2''^2 &= 0{\cdot}5391\,t'' - c'' \\ c_2''' + 2\beta_{12}c'''\,c_2''' - 2(\beta_{12}-\beta_{22})c_2'''^2 &= 0{\cdot}5391\,t''' - c'''. \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

In dieser Weise wurden für Natriumchlorid die Zahlen β_{12}, β_{22} und l bestimmt. Den numerischen Berechnungen wurde die folgende, einer Versuchsreihe von Loomis entnommene Wertegruppe zu Grunde gelegt:

$$\begin{aligned} c' &= 0{\cdot}02, & t' &= 0{\cdot}07193 \\ c'' &= 0{\cdot}05, & t'' &= 0{\cdot}17653 \\ c''' &= 0{\cdot}10, & t''' &= 0{\cdot}34835. \end{aligned}$$

Die sechs Gleichungen wurden mittels eines (teilweise graphischen) Näherungsverfahrens aufgelöst, und es ergab sich:

$$\begin{aligned} \beta_{12} &= 3{\cdot}230 & c_2' &= 0{\cdot}01736 \\ \beta_{22} &= 1{\cdot}865 & c_2'' &= 0{\cdot}03696 \\ l &= -2{\cdot}135 & c_2''' &= 0{\cdot}05913 \end{aligned}$$

Mit Hilfe der so gewonnenen Zahlen β_{12}, β_{22} und $l = \ln L$ kann man für jede Konzentration c nach Gleichung (3) die Ionenkonzentration c_2 vorausberechnen. Gleichung (3) ist zwar mit Hinsicht auf die Unbekannte c_2 eine transcendente Gleichung; man kann derselben aber eine für die Annäherungsrechnung ganz zweckmässige Form geben. Schreibt man:

$$\frac{c_2^2}{c - c_2} = L e^{-[2\beta_{12}c - 4(\beta_{12}-\beta_{22})c_2]}$$

und entwickelt die Potenz von e nach einer unendlichen Reihe, so gelangt man zu der Beziehung:

$$\frac{c_2^2}{L} = (c - c_2)\Big[1 - [2\beta_{12}c - 4(\beta_{12}-\beta_{22})c_2] + 2f\Big], \qquad (6)$$

in welcher zu setzen ist:

$$2f = \frac{[2\beta_{12}c - 4(\beta_{12}-\beta_{22})c_2]^2}{1.2} - \frac{[2\beta_{12}c - 4(\beta_{12}-\beta_{22})c_2]^3}{1.2.3} + - \cdots \qquad (7)$$

Setzt man abkürzend:

$$\varkappa = \frac{1}{2L} + 2(\beta_{12}-\beta_{22}), \qquad (8)$$

so kann man Gleichung (6) in die Form bringen:

$$\varkappa c_2^2 + [0{\cdot}5 + f - (3\beta_{12} - 2\beta_{22})c]c_2 = c(0{\cdot}5 + f - \beta_{12}c),$$

woraus sich c_2 berechnet zu:

$$c_2 = \frac{1}{2\varkappa}\Big[-[0{\cdot}5 + f - (3\beta_{12} - 2\beta_{22})c] + \sqrt{[0{\cdot}5 + f - (3\beta_{12} - 2\beta_{22})c]^2 + 4\varkappa c(0{\cdot}5 + f - \beta_{12}c)}\Big] \qquad (9)$$

Für das in Rede stehende Zahlenbeispiel ist hier einzusetzen:

$$3\beta_{12} - 2\beta_{22} = 3.3{\cdot}230 - 2.1{\cdot}865 = 5{\cdot}96;$$

Hosted by Google

ferner da:

$$l = \ln L = -2{\cdot}135, \quad L = 0{\cdot}1182, \quad \frac{1}{2L} = 4{\cdot}23,$$

daher nach (8):

$$\varkappa = 4{\cdot}23 + 2(3{\cdot}230 - 1{\cdot}865) = 6{\cdot}96.$$

Man erhält also zur Berechnung der Ionenkonzentration für Natriumchlorid die Formel:

$$c_2 = \frac{-(0{\cdot}5+f-5{\cdot}96c)+\sqrt{(0{\cdot}5+f-5{\cdot}96c)^2+27{\cdot}84c(0{\cdot}5+f-3{\cdot}23c)}}{13{\cdot}92}. \quad (10)$$

Für Konzentrationen bis zu ungefähr $c = 0{\cdot}025$-normal erhält man nach dieser Formel c_2 auf fünf Dezimalstellen genau, wenn man das „Fehlerglied" f gleich Null setzt.

Für Konzentrationen $c > 0{\cdot}025$ gelangt man leicht zu den exakten Werten c_2, wenn man zunächst unter der Annahme $f = o$ einen Näherungswert c_2 berechnet. Mit Hilfe dieses Wertes berechnet man sodann aus (7) die Grösse f und mit Benutzung dieser aus (10) nochmals c_2.

Gleichung (7) nimmt bei Einsetzung der Zahlenwerte β die Form an:

$$2f = \frac{(6{\cdot}46c - 5{\cdot}46c_2)^2}{1.2} - \frac{(6{\cdot}46c - 5{\cdot}46c_2)^3}{1.2.3} + - \cdots \quad (11)$$

Nötigenfalls setzt man diese Methode der Annäherung noch weiter fort. Jedoch hat man hierzu nur für grössere Werte der Konzentrationen (etwa von 0·08 ab) Veranlassung.

Ist c_2 hinreichend genau bestimmt, so kann man nach Gleichung (4), welche für unser Zahlenbeispiel zu schreiben ist:

$$t = \frac{1}{0{\cdot}5391}\left[c + (1 + 6{\cdot}46c)c_2 - 2{\cdot}73c_2^2\right] \quad (12)$$

zu jeder Konzentration c die zugehörige Gefrierpunktserniedrigung t berechnen. Offenbar ist es von grossem Interesse, in dieser Weise die Anwendbarkeit der Theorie an einer Reihe von beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen nachzuprüfen.

Ich habe für die Versuchsreihen von Hausrath ($c = 0{\cdot}006945$ bis 0·02498) und von Loomis ($c = 0{\cdot}02$ bis 0·10) diese Rechnungen durchgeführt und bin dabei zu folgenden Resultaten gelangt.

Natriumchlorid (Hausrath).

c	c_2	t (berechnet)	t (beobachtet)
0·006945	0·006576	0·0254	0·0254
0·01223	0·01116	0·0444	0·0442
0·01855	0·01623	0·0668	0·0666
0·02498	0·02105	0·0894	0·0892

Natriumchlorid (Loomis).

c	c_2	t (berechnet)	t (beobachtet)
0·02	0·01736	0·0719	0·0719
0·03	0·02458	0·1070	0·1068
0·04	0·03107	0·1418	0·1416
0·05	0·03696	0·1765	0·1765
0·06	0·04230	0·2111	0·2117
0·07	0·04715	0·2456	0·2457
0·08	0·05155	0·2800	0·2801
0·09	0·05554	0·3142	0·3145
0·10	0·05913	0·3483	0·3484

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten eine fast absolut genaue. Es ist deshalb die Annahme wohl berechtigt, dass auch die berechneten Ionenkonzentrationen c_2 als ein entsprechend genaues Mass für den jeweiligen Dissociationsgrad betrachtet werden dürfen. Auch die Voraussage des Herrn Nernst, dass die α-Werte α_1, α_{12}, $\alpha_2 + \alpha_{23}$ wahrscheinlich in der genannten Reihenfolge ansteigen, erscheint, soweit die vorliegenden Rechnungen diesen Schluss gestatten, bestätigt. Es verhält sich nämlich: $\alpha_1 : \alpha_{12} : \alpha_2 + \alpha_{23} = o : \beta_{12} : 2\beta_{22} = 0 : 3{\cdot}23 : 3{\cdot}73$.

Nunmehr sollen noch einige kürzlich von Herrn Jahn veröffentlichte Versuchsresultate betreffend Messungen der elektromotorischen Kräfte von Konzentrationselementen mit Natriumchloridlösungen zu weiteren Rechnungen benutzt werden [1]).

Wenn die im vorliegenden Aufsatz gebrauchte Bezeichnungsweise beibehalten wird, so kann die von Jahn entwickelte Formel zur Berechnung der elektromotorischen Kraft E der Konzentrationselemente wie folgt geschrieben werden.

$$E = \frac{2wRT}{\varepsilon}\left[\ln\frac{c_2'}{c_2''} + (2\beta_{22} - \beta_{12})(c_2' - c_2'') + \beta_{12}(c' - c'')\right]. \quad (13)$$

Hierin bedeuten:

c', c''	die Gesamtkonzentrationen,
c_2', c_2''	die Ionenkonzentrationen der beiden in Berührung gebrachten Lösungen,
w	die Überführungszahl des Kations,
ε	die Elektrizitätsmenge, welche ein elektrochemisches Grammäquivalent zur Abscheidung bringt.

Setzt man in der obigen Gleichung, da die Versuchstemperatur 18° war, $T = 291$, ferner $R = 83146000$, $\varepsilon = 9654$, $2\beta_{22} = 3{\cdot}73$, $\beta_{12} = 3{\cdot}23$, so liefert die Formel die elektromotorische Kraft in absoluten Ein-

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 298 (1902).

heiten. Will man E in Volt erhalten, so ist auf der rechten Seite der Gleichung noch durch 10^8 zu dividieren. In dieser Weise ergiebt sich die Beziehung:

$$E = 0{\cdot}05013\, w \left[\ln \frac{c_2'}{c_2''} + 0{\cdot}5\,(c_2' - c_2'') + 3{\cdot}23\,(c' - c'')\right]. \qquad (14)$$

Vernachlässigt man die von Jahn an den Gesamtkonzentrationen angebrachten kleinen Korrektionen, so kann man als Gesamtkonzentrationen 0·01, 0·02, 0·03, 0·04, 0·05, 0·06 in die Rechnung einstellen und die Ionenkonzentrationen c_2 für $c = 0{\cdot}02$—$0{\cdot}06$ direkt aus obiger Tabelle entnehmen. Ferner berechnet man leicht nach (10) als zu $c = 0{\cdot}01$ gehörig $c_2 = 0{\cdot}09264$.

Zu je zwei von Jahn untersuchten Natriumchloridlösungen kann nun sofort die elektromotorische Kraft E berechnet werden, sobald man die Überführungszahl w als gegeben annimmt.

Umgekehrt kann aber auch zu je zwei untersuchten Lösungen von den Konzentrationen c' und c'', d. h. zur mittleren Konzentration $\frac{1}{2}(c' + c'')$ die entsprechende Überführungszahl w berechnet werden, sobald man für E die betreffende Jahnsche Beobachtungszahl einsetzt.

Nach der letzteren Methode wurden die Berechnungen durchgeführt; die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

c'	c''	E	$\frac{1}{2}(c' + c'')$	w
0·02	0·01	0·01293	0·015	0·3882
0·03	0·01	0·02056	0·02	0·3913
0·04	0·02	0·01268	0·03	0·3870
0·05	0·02	0·01670	0·035	0·3863
0·06	0·03	0·01255	0·045	0·3860

Sieht man von der an zweiter Stelle berechneten Zahl w ab, so lässt sich ein regelmässiges Ansteigen der Überführungszahlen mit abnehmender Konzentration deutlich erkennen.

Die so berechneten Zahlen schliessen sich aber auch vortrefflich an die von Kohlrausch und Holborn für Natriumchlorid zusammengestellte Zahlenreihe w an, wie die folgende Tabelle zeigt:

c	w	
0·015	0·3882	nach den Jahnschen Versuchen berechnet
0·030	0·3870	
0·035	0·3863	
0·045	0·3860	
0·05	0·386	nach der Tabelle von Kohlrausch und Holborn[1])
0·1	0·383	
0·2	0·380	
0·5	0·374	

[1]) Vergl. Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte.

Hosted by Google

Die vorstehende Rechnung hat ein eigenes Interesse dadurch, dass sich hier, mit Zuhilfenahme der neueren Theorie der Lösungen, indirekt Hittorfsche Überführungszahlen ergeben, welche, wie es den Anschein hat, den durch die Analyse bestimmten Zahlen an Zuverlässigkeit kaum nachstehen.

Die analogen Rechnungen wie für Natriumchlorid wurden auch für Kaliumchlorid durchgeführt, indem auch hier ganz entsprechende Versuchsreihen zur Verfügung stehen.

Was die Gefrierpunktserniedrigungen betrifft, so wurde auch hier wieder eine Versuchsreihe von Loomis benutzt, die allerdings nicht von so grosser Stetigkeit ist, wie die von dem gleichen Experimentator für Natriumchlorid bestimmte. Es lassen sich aber vermittelst dieser Beobachtungsreihe die Konstanten β_{12}, β_{22} und L in solcher Weise bestimmen, dass man mit Hilfe dieser Konstanten wieder die von Jahn beobachteten elektromotorischen Kräfte von Konzentrationselementen mit Kaliumchloridlösungen mit einem Genauigkeitsgrade berechnen kann, den man kaum erwarten sollte, wenn man noch erwägt, dass es sich hier um ganz verschiedenartige Versuche zweier Beobachter handelt.

Die Rechnungen ergeben nun, dass die β-Werte für Kaliumchlorid wesentlich grösser werden als für Natriumchlorid; dementsprechend erkennt man auch im Verlaufe dieser Berechnungen bald, dass man mit Hinsicht auf die zu Grunde zu legenden Daten nicht bis zu so grossen Konzentrationen gehen darf wie bei Natriumchlorid.

Für Konzentrationen bis zu 0·05-norm. ergeben sich die von Loomis[1]) beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen mittels der Gleichungen (9) und (4) in sehr guter Annäherung, wenn man setzt:

$$\beta_{12} = 6{\cdot}00, \qquad \beta_{22} = 3{\cdot}25, \qquad \frac{1}{L} = 15{\cdot}34.$$

In der folgenden Tabelle sind den auf diese Weise berechneten Zahlen t die beobachteten Zahlen t zum Vergleiche gegenübergestellt.

Kaliumchlorid (Loomis).

c	c_2	t (berechnet)	t (beobachtet)
0·01	0·00879	0·0360	0·0360
0·02	0·01587	0·0710	0·0709
0·03	0·02179	0·1058	0·1055
0·035	0·02438	0·1231	0·1235
0·05	0·03095	0·1748	0·1749

Genau in derselben Weise wie es für Natriumchlorid geschah, kann man nun wieder die Jahnschen[2]) Messungen der elektromotorischen

[1]) Wied. Ann. **57**, 495 (1896). [2]) Diese Zeitschr. **41**, 292 (1902).

Hosted by Google

Kräfte für Konzentrationselemente mit Kaliumchloridlösungen dazu benutzen, um je für die mittlere Konzentration $^1/_2(c' + c'')$ die zugehörige Hittorfsche Überführungszahl w zu berechnen. Man gelangt, wenn man in Formel (13) die angegebenen β-Koëffizienten, sowie die in obiger Tabelle enthaltenen, bezüglichen Ionenkonzentrationen c_2 einsetzt, zu folgenden Rechnungsresultaten:

c'	c''	E	$^1/_2(c' + c'')$	w
0·02	0·01	0·01608	0·015	0·4904
0·03	0·01	0·02561	0·02	0·4939
0·035	0·02	0·01288	0·0275	0·4910
0·05	0·02	0·02125	0·035	0·4956

Das Mittel der so berechneten vier Zahlen w ist fast genau gleich der nach der Tabelle von Kohlrausch und Holborn innerhalb des Konzentrationsintervalles von $c = 0{\cdot}02$ bis $0{\cdot}05$ als nahezu konstant anzusehenden Zahl $w = 0{\cdot}493$.

Schliesslich sollen die Konstanten β_{12}, β_{22} und $\frac{1}{L}$ für Natriumchlorid und Kaliumchlorid, welche Zahlen als das Endergebnis sämtlicher mitgeteilter Rechnungen angesehen werden dürfen, nochmals zusammengestellt werden. Ich habe es für nützlich gehalten, auch die Bezeichnungen, welche Nernst und Jahn diesen Konstanten geben, meinen Bezeichnungen beizufügen, so dass die Konstanten in eine grössere Anzahl von Gleichungen für binäre Elektrolyte direkt eingesetzt werden können (m_0 = Molekulargewicht des flüssigen Wassers).

Elektrolyt	Konstanten		
	Bezeichnung nach Nernst:		
	$\frac{m_0}{1000}\alpha_{12}$	$\frac{m_0}{1000}\frac{\alpha_2 + \alpha_{23}}{2}$	$\frac{m_0}{1000}\frac{1}{K}$
	Bezeichnung nach Jahn:		
	$-\frac{a}{2n}$	$-\frac{b}{4n}$	$\frac{1}{K}$
	Bezeichnung in vorliegender Abhandlung:		
	β_{12}	β_{22}	$\frac{1}{L}$
Natriumchlorid	3·23	1·865	8·46
Kaliumchlorid	6·00	3·25	15·34

Mainz, August 1902.

Hosted by Google

Theorie der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes. II.

Von

G. Bakker.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Wenn man in einer Theorie der Kapillarität eine Potentialfunktion einführt, wie die Funktion $-f\frac{e^{-qr}}{r}$ [1]), so kann man, von einem rein wissenschaftlichen Standpunkt betrachtet, nicht mehr reden von einer Kapillarschicht von bestimmter Dicke. Denn betrachtet man eine Flüssigkeitsmasse zwischen zwei parallelen Ebenen in ebenen Schichten mit kontinuierlicher Dichteänderung, so induziert diese Masse ein Kräftefeld. Füllt man nun den Aussenraum mit Flüssigkeit von bestimmter Dichte, so wird das Kräftefeld unmittelbar eine Dichteänderung in dieser Flüssigkeit bewirken. Diese Betrachtung lehrt, auf die Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes angewendet, dass die Dichte, rein theoretisch gesprochen, sich nur auf unendlichen Abstand von der grössten Dichteänderung asymptotisch einer bestimmten Grenze nähert. Dieselbe Bemerkung gilt für das Potential. Nimmt man das Potential Null bei unendlicher Verdünnung, so dass es eine negative Grösse darstellt, so kann man die Beziehung zwischen dem Potential V und einer Strecke h, einer Geraden senkrecht auf den Schichten, durch Fig. 1 darstellen. Die Kurve PQS ist asymptotisch zu den Geraden BB' und CC'. AC stellt V (negativ) für die homogene Flüssigkeitsphase dar, und AB ist ebenso der Wert für V für

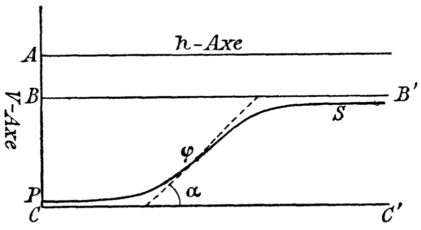


Fig. 1.

[1]) van der Waals, Diese Zeitschr. **13**, 657 (1894).

die Dampfphase[1]). Die Kurve muss also wenigstens einen Wendepunkt haben. Der Verlauf der theoretischen Isotherme lehrt aber, dass es auf folgende Weise nur einen Wendepunkt giebt.

In dieser Zeitschrift **34,** 171 (1900) habe ich für V die Differentialgleichung:

$$\lambda^2 \frac{d^2 V}{dh^2} = \mu_1 - \mu \tag{1}$$

gegeben, wenn $\lambda = \frac{1}{q}$ die Konstante der Potentialfunktion:

$$-f\frac{e^{-qr}}{r},$$

und μ das thermodynamische Potential von einer homogenen Phase für eine Dichte bedeutet, welche mit der Dichte des betrachteten Punktes übereinstimmt. Der Wert μ_1 bezieht sich auf die homogene Flüssigkeitsphase. Die theoretische Isotherme (Fig. 2) lehrt nun weiter, dass $\mu = \mu_1$ wird in drei Punkten H, F und K. H und K sind die Schnittpunkte der theoretischen und physischen Isotherme, und im Punkt F ist die Oberfläche $NHGMN$ der Oberfläche $LFGML$ (Fig. 2) gleich; denn $\mu - \mu_1 = \int_1 v\,dp$. Die Punkte H und K korrespondieren mit den unendlich weit entfernten Tangentialpunkten von PQS (Fig. 1), mit BB' und CC'. Also bleibt nur ein Wendepunkt Q.

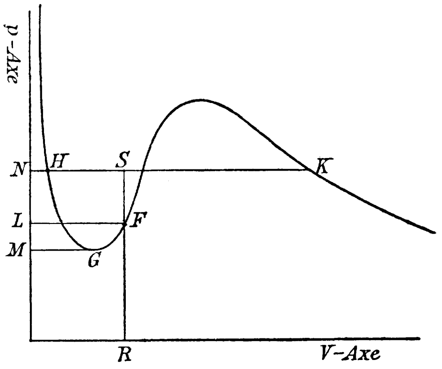


Fig. 2.

Die Tangente des Winkels α zwischen der Tangente im Wendepunkt Q und der h-Axe (Fig. 1) kann in einfache Beziehung mit der theoretischen Isotherme gebracht werden.

Für $\operatorname{tg} \alpha = \frac{dV}{dh}$ hat man nämlich[2]):

$$\frac{\lambda^2}{4a}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 = p_1 - \theta + \frac{V^2}{4a}. \tag{2}$$

Die Grundgleichung der Kapillarität[3]):

$$\lambda^2 \frac{d^2 V}{dh^2} = V + 2a\varrho$$

[1]) Diese Phasen als unendlich betrachtet.
[2]) Diese Zeitschr. **34,** 175 (1900).
[3]) Diese Zeitschr. **33,** 486 (1900) und **34,** 174 (1900).

Hosted by Google

giebt weiter für $\frac{d^2 V}{dh^2} = 0$: (Wendepunkt Q):

$$V + 2a\varrho = 0$$

und der thermische Druck: $\theta = p + a\varrho^2$,
wenn p den Druck der homogenen Phase von der Dichte ϱ darstellt.

Durch Substitution in (2):

$$\frac{\lambda^2}{4a}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 = p_1 - p \qquad (3)$$

oder:

$$\frac{dV}{dh} = \frac{2\sqrt{a}}{\lambda}\sqrt{p_1 - p}$$

und da:

$$a = 2\pi f \lambda^2:$$

$$\frac{dV}{dh} = 2\sqrt{2\pi f}\sqrt{p_1 - p}. \qquad (4)$$

In Fig. 2 ist $p_1 - p = SF$.

Betrachtet man f als eine absolute Konstante (unabhängig von der Temperatur), so ändert sich also tg α (Fig. 2) bei Änderung der Temperatur $\sqrt{SF}$ proportional.

Die Strecke SF wird kleiner bei Erhöhung der Temperatur, um bei der kritischen Null zu werden, und beziehungsweise nähern sich die Geraden CC' und BB' (Fig. 1) bei Erhöhung der Temperatur, um bei der kritischen zusammenzufallen.

Gleichung (4) giebt den grössten Wert, welchen $\frac{dV}{dh}$ haben kann. Da nun die Kapillarkonstante H durch den Ausdruck:

$$H = \frac{1}{4\pi f}\int_1^2 \left(\frac{dV}{dh}\right)^2 dh \text{ [1]} \qquad (5)$$

gegeben ist, so ist:

$$H < \frac{1}{4\pi f} tg^2 \alpha h_1,$$

wenn h_1 die praktische Dichte der Kapillarschicht bedeutet; oder:

$$h_1 > {}^1/_2 \frac{H}{p_1 - p}. \qquad (6)$$

Die Dicke der Kapillarschicht kann also niemals kleiner als ${}^1/_2 \frac{H}{p_1 - p}$ gewählt werden. Wohl aber grösser.

Die Einführung einer Kapillarschicht von bestimmter Dicke kommt auf folgendes heraus. Statt das Potential in seiner Abhängigkeit von h darzustellen durch Fig. 1, stellen wir es uns vor, wie in Fig. 1b. Wenn der Abstand zwischen der Kurve $P\varphi S$ und BB' vernachlässigbar ist

[1]) Diese Zeitschr. **33, 494** (1900).

Hosted by Google

gegenüber dem Abstand zwischen BB' und CC', denken wir uns, dass $P\varphi S$ die Gerade BB' in S berührt und ebenso CC' bei P. Die Dicke der Kapillarschicht wird also PS'[1]). Statt also H zu berechnen durch das Integral:

$$H = \frac{1}{4\pi f}\int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 dh,$$

überlegen wir, dass die Werte von $\frac{dV}{dh}$ ausserhalb P und S' vernachlässigbar sind, und nehmen:

$$H = \frac{1}{4\pi f}\int_{P}^{S}\left(\frac{dV}{dh}\right)^2 dh.$$

Dieselbe Betrachtung kann man machen für $\frac{dV}{dh}$. Bei φ ist $\frac{d^2V}{dh^2} = 0$, und $\frac{dV}{dh}$ ändert sich langsam mit h. Die Kurve, welche $\frac{dV}{dh}$ als Funktion von h darstellt, hat deshalb folgende Gestalt:

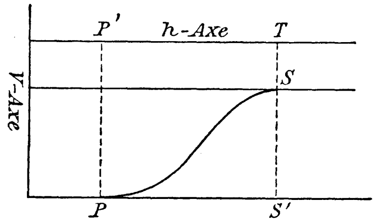


Fig. 1b.

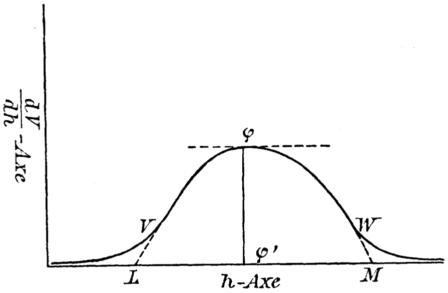


Fig. 3.

Wir stellen uns aber die Abhängigkeit vor durch Kurve $LV\varphi WM$, und LM wird die „Dicke" der Kapillarschicht.

Die Dicke der Kapillarschicht in einer Theorie, wo eine Potentialfunktion wie $-f\frac{e^{-qr}}{r}$ eingeführt wird, ist also keine bestimmte Grösse, wie z. B. eine Wellenlänge, aber ein praktischer Wert für eine Grenze, unter welcher man diese Dicke nicht wählen darf, ohne bei der Berechnung der Kapillarkonstante H zu viel zu vernachlässigen.

---

[1]) Die Oberfläche der Fläche $PSTP'$ hat eine einfache Bedeutung. Denn Gleichung $\lambda^2 \frac{d^2V}{dh^2} = V + 2a\varrho$ giebt: $\lambda^2 \int_1^2 \frac{d^2V}{dh^2}\, dh = 0 = \int_1^2 V dh + 2a\int_1^2 \varrho\, dh$. Fläche $PSTP'$ wird also $= -2am$, wenn m die Masse der Kapillarschicht pro Flächeneinheit bedeutet.

Hosted by Google

Die Oberfläche $LV\varphi WM$ von Fig. 3 hat eine einfache Bedeutung. Sie stellt $2\times$ die innere Verdampfungswärme dar. Denn:

$$\text{Oberfläche } LV\varphi WM = \int_1^2 \frac{dV}{dh}\,dh = V_2 - V_1 = 2a(\varrho_1 - \varrho_2) = 2r^{1}), \quad (7)$$

wenn r die innere Verdampfungswärme bedeutet.

Der Wert der Oberfläche $LV\varphi\varphi'$ liegt zwischen $L\varphi' \times \varphi\varphi'$ und $^1/_2 L\varphi' \times \varphi\varphi'$ oder auch:

$$LM\varphi\varphi' > \text{Oberfläche } L\varphi M > {}^1/_2 LM \times \varphi\varphi'.$$

Nun war $\varphi\varphi' = 2\sqrt{2\pi f}\,\sqrt{p_1 - p}$. Bedeutet also h_1 die „Dicke" der Kapillarschicht, so hat man:

$$2h_1\sqrt{2\pi f}\cdot\sqrt{p_1 - p} > 2a(\varrho_1 - \varrho_2) > h_1\sqrt{2\pi f}\,\sqrt{p_1 - p}$$

oder:
$$\frac{2a(\varrho_1 - \varrho_2)}{\sqrt{2\pi f}\sqrt{p_1 - p}} > h_1 > \frac{a(\varrho_1 - \varrho_2)}{\sqrt{2\pi f}\sqrt{p_1 - p}} \quad (a = 2rf\lambda^2). \quad (8)$$

Betrachtet man die Figuren $LV\varphi\varphi'$ und $\varphi\varphi' M$ als parabolische Segmente mit einer gemeinsamen Tangente in φ, so wird die Oberfläche $LV\varphi WM$ durch:

$${}^2/_3\,\varphi\varphi' \times LM = {}^2/_3 \times 2\sqrt{2\pi f}\,\sqrt{p_1 - p} \times h_1$$

dargestellt, und in diesem Falle hat man:

$${}^4/_3\sqrt{2\pi f}\sqrt{p_1 - p} \times h_1 = 2a(\varrho_1 - \varrho_2) \quad (9)$$

oder:
$$h_1 = \frac{3a(\varrho_1 - \varrho_2)}{2\sqrt{2\pi f}\sqrt{p_1 - p}}. \quad (10)$$

Der Abstand zwischen dem Schwerpunkt von Fläche $LV\varphi WM$ und LM wird bekanntlich gegeben durch die Formel:

$${}^1/_2\int_1^2 \left(\frac{dV}{dh}\right)^2 dh : \int_1^2 \frac{dV}{dh}\,dh,$$

und für die Kapillarkonstante H habe ich abgeleitet:

$$H = \frac{1}{4\pi f}\int_1^2 \left(\frac{dV}{dh}\right)^2 dh\,^{3}).$$

---

1) G. Bakker, Theorie der vloeistoffen en dampen. Inaugural-Dissertation 1888. Wied. Ann. (Beibl.) **13**, 371.

2) Die Ungleichung $h_1 > \dfrac{a(\varrho_1 - \varrho_2)}{\sqrt{2rf}\sqrt{p_1 - p}}$ findet man auch durch die Bemerkung: $\operatorname{tg}\alpha > \dfrac{SS'}{PS'}$ (Fig. 1b).

3) Diese Zeitschr. **33**, 494 (1900).

Ist also z der Schwerpunkt, so hat man deshalb:

$$zz' = 2\pi f.H : 2a(\varrho_1 - \varrho_2). \tag{11}$$

Andererseits ist:

$$zz' = {}^2/_5\,\varphi\varphi' = {}^2/_5 \times 2\sqrt{2\pi f}\,\sqrt{p_1 - p}, \tag{12}$$

und das giebt:

$$4\sqrt{p_1 - p} = 5\sqrt{2\pi f}.H : 2a(\varrho_1 - \varrho_2). \tag{13}$$

Durch Substitution des Wertes von $\sqrt{p_1 - p}$ in (10):

$$h_1 = \frac{6}{5\pi f} \cdot \frac{r^2}{H},$$

denn die innere Verdampfungswärme $r = a(\varrho_1 - \varrho_2)$.

Einen anderen Ausdruck für h_1 erhält man durch Elimination von $\varrho_1 - \varrho_2$ zwischen (9) und (13). Man findet leicht:

$$h_1 = \frac{15}{16} \cdot \frac{H}{p_1 - p}.$$

Eine Strecke, welche also sehr gut angeben würde, was man versteht unter „Dicke der Kapillarschicht“, würde sein:

$$h_1 = \frac{H}{p_1 - p}. \tag{14}$$

Früher habe ich[1]) für die Oberflächenspannung gefunden:

$$H = \int_1^2 (p_1 - p_2)\,dh = p_1 h_1 - \int_1^2 p_2\,dh, \tag{15}$$

wenn p_1 den Dampfdruck und p_2 den Druck parallel der Oberfläche der Kapillarschicht darstellt. Deshalb:

$$H = p_1 h_1 - \int_1^2 p_2\,dh = p_1 h_1 - p h_1$$

oder:

$$p h_1 = \int_1^2 p_2\,dh. \tag{16}$$

Wählt man also für die Dicke der Kapillarschicht die durch Formel (14) gegebene Strecke, so ist der Druck p im Punkt F der theoretischen Isotherme (Fig. 2), wo $\mu = \mu_1$ und $\frac{d^2 V}{dh^2} = 0$ (Punkt Q in Fig. 1) der Mittelwert der Drucke parallel der Oberfläche der Flüssigkeit in der Kapillarschicht.

Die schönen Untersuchungen von Leduc und Sacerdote[2]) lehren,

---

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 483 (1900).

[2]) Journ. Phys. **1**, 364, Juni 1892. Ich bin der Meinung, dass Leduc und Sacerdote ihre Experimente nicht richtig interpretiert haben. Denn ebenso wenig

Hosted by Google

dass die Spannung in einer Flüssigkeit Null und negativ sein kann, und van der Waals hat in seiner „Die Continuität etc.", S. 90 (1881) schon berechnet, bei welcher Temperatur die Spannung 0 und negativ wird. Bei genügend tiefer Temperatur kann also auch F (Fig. 2) unter die Volumaxe kommen, p wird negativ und deshalb auch:

$$\int_1^2 p_2\, dh < 0. \tag{17}$$

Diese Bemerkung ist in vollkommenem Einklang mit dem folgenden:

$$H = p_1 h_1 - \int_1^2 p_2\, dh. \qquad \text{(Gleichung 15)}$$

Nun wird bei tiefen Temperaturen (weit entfernt von der kritischen) H relativ gross, der Dampfdruck p_1 niedrig, und h_1 soll immer eine sehr kleine Strecke darstellen.

Gleichung (15) kann also nicht bestehen, ohne dass:

$$\int_1^2 p_2\, dh < 0.$$

Für die Temperatur, wobei der Punkt F (Fig. 2) auf der V-Axe liegt, hat man einfach:

$$h_1 = \frac{H}{p_1},$$

oder die Dicke der Kapillarschicht ist das Verhältnis zwischen der Kapillarspannung und dem Dampfdruck.

---

wie Gay-Lussac haben sie die Kohäsion der Flüssigkeiten gemessen. Sie haben gezeigt, dass die Spannung im Inneren einer Flüssigkeit negativ sein kann, und auf diese Weise einen schönen Beitrag zur Kenntnis der Isothermen gegeben. Die Kohäsion wird aber berechnet durch:

$$K = \theta + p,$$

$$\left(\text{die van der Waalssche Gleichung giebt: } \theta = \frac{RT}{v-b}\right)$$

wenn θ den thermischen Druck und p den absoluten Wert der negativen Spannung bedeutet.

s'Gravenhage, 12. September 1902.

Hosted by Google

Über die Extrapolation des Schmelzpunktes für den chemisch-homogenen Stoff aus Messungen an der Isobare der Volume in der Nähe des Schmelzpunktes.

Von

Valentine Ssobolewa.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Unter der Schmelztemperatur eines Stoffes versteht man diejenige Temperatur, bei welcher sich die chemisch-homogene Schmelze bei einem bestimmten Drucke mit den Krystallen im Gleichgewicht befindet.

Da die Beimengungen fremder Stoffe im Präparat, wenn sie nur keine feste Lösung mit den Krystallen bilden, immer die Temperatur des Gleichgewichts erniedrigen, so hängt natürlich der Schmelzpunkt durchaus von der Reinheit des Präparates ab, und je weniger Verunreinigungen im Präparat enthalten sind, desto höher ist gewöhnlich die Schmelztemperatur.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes eines reinen Stoffes krystallisiert man es gewöhnlich wiederholt um, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr ändert.

Die Schmelzpunkte ein und desselben Stoffes differieren bei verschiedenen Autoren oft um einige Grade. Nimmt man den höchsten der gegebenen Schmelzpunkte, welcher sich wahrscheinlich auf das reinste der Präparate bezieht, so bleibt es dennoch zweifelhaft, ob dieser Schmelzpunkt in der That mit dem Grenzwert des ideal reinen Präparates zusammenfällt.

Um den Schmelzpunkt irgend eines Stoffes zu bestimmen, müssen wir gewöhnlich die umständliche Arbeit der Reinigung des Handelspräparates durch Umkrystallisieren wiederholen. Beim Umkrystallisieren verringert sich oft die Menge des zu untersuchenden Stoffes so, dass wir gezwungen sind, dort, wo unsere Vorgänger aufhörten, die Arbeit zu unterbrechen.

Zur Prüfung der chemischen Homogenität des zu untersuchenden Stoffes und zur Bestimmung des Schmelzpunktes des ideal reinen Stoffes am nicht reinen Präparat hat mir Herr Professor Dr. G. Tammann folgende Methode vorgeschlagen.

Hosted by Google

Stellt man die Volumänderungen beim Schmelzen graphisch dar, — die Volumänderungen schreiben wir auf die Ordinate und die Temperaturänderungen auf die Abscisse —, so erhalten wir für den absolut reinen Stoff die Kurve 1, 1, 1 in Fig. 1.

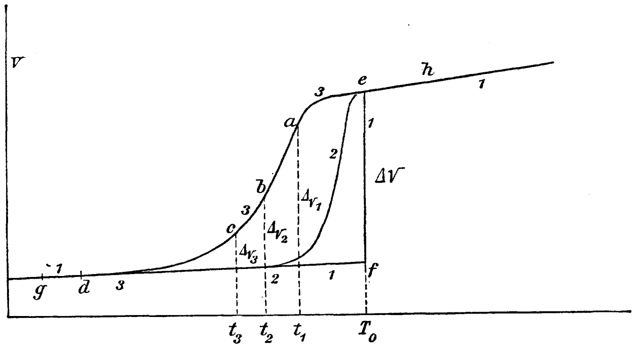


Fig. 1.

Bei einer bestimmten Temperatur T_0 schmilzt die ganze Menge des reinen Stoffes; fügt man ein wenig eines fremden Stoffes zum reinen Stoff hinzu, so schmilzt derselbe nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern innerhalb eines Temperaturintervalls, und die Volumänderung beim Schmelzen vollzieht sich nicht bei einer bestimmten Temperatur, wie man aus den Kurven 2 und 3 (für zwei verschiedene Mengen von Zusätzen) des Diagramms ersehen kann.

Um einen sehr angenähert richtigen Wert für die Volumänderung beim Schmelzen des reinen Stoffes zu erhalten, legt man durch zwei Punkte *g* und *d*, bei denen der Stoff vollkommen krystallisiert ist, eine Gerade, und wiederholt dasselbe für zwei Punkte *e* und *h*, bei denen der Stoff vollkommen flüssig ist. Der senkrechte Abstand dieser beiden Geraden in der Nähe der Schmelztemperatur des reinen Stoffes T_0 giebt dann einen Wert der Volumänderung beim Schmelzen des reinen Stoffes ΔV, dessen Genauigkeit für unsere Zwecke vollkommen genügt.

Die Volumkurve (3, 3, 3) gilt für ein nicht homogenes Präparat. Für jeden Punkt der Kurve, der sich auf ein Gemenge von Krystallen und Flüssigkeit (Lösung) bezieht, kann man die Konzentration der Lösung berechnen, welche bei dieser Temperatur mit den Krystallen im Gleichgewicht ist. Gesetzt, die Konzentration der Beimengungen betrage, wenn alles geschmolzen ist, x, und die Beimengungen bilden mit den Krystallen keine feste Lösung, dann beträgt bei den Temperaturen T_1, T_2 und T_3 die Konzentration der Lösungen, die mit den Krystallen im Gleichgewicht ist, $x\frac{\Delta V}{\Delta V_1}$, $x\frac{\Delta V}{\Delta V_2}$ und $x\frac{\Delta V}{\Delta V_3}$.

Hosted by Google

Liegt der Schmelzpunkt des reinen Stoffes bei der Temperatur T_0, so sind die den Temperaturen T_1, T_2 und T_3 entsprechenden Gefrierpunktserniedrigungen $T_0 - T_1$, $T_0 - T_2$ und $T_0 - T_3$.

Setzt man voraus, dass die Gefrierpunktserniedrigungen proportional der Konzentration sind, so folgt:

$$\frac{T_0 - T_1}{x\frac{\Delta V}{\Delta V_1}} = \frac{T_0 - T_2}{x\frac{\Delta V}{\Delta V_2}} = \frac{T_0 - T_3}{x\frac{\Delta V}{\Delta V_3}} = \cdots \text{konst.},$$

woraus für den gesuchten Schmelzpunkt des reinen Stoffes folgt:

$$T_0 = \frac{\Delta V_1 . T_1 - \Delta V_2 . T_2}{\Delta V_1 - \Delta V_2}.$$

Bei der Ausführung der Bestimmung des Schmelzpunktes nach dieser Methode haben wir unsere Voraussetzungen im Auge zu behalten und ihnen entsprechend die Versuche auszuführen. Jene Voraussetzungen waren: 1. die Gefrierpunktserniedrigung ist proportional der steigenden Konzentration; 2. die Temperatur muss im ganzen System dieselbe sein, und 3. der geschmolzene Stoff soll in jedem gegebenen Moment sich mit den Krystallen im Gleichgewicht befinden.

Zur Realisierung der Voraussetzungen 2. und 3. muss für gute Rührung des Dilatometerinhaltes Sorge getragen werden, was durch Hin- und Herneigen des an zwei Fäden befestigten Dilatometers (Fig. 2) erreicht wurde. Bei dieser Manipulation wurden die Krystalle und die Schmelze durch das Quecksilber im Dilatometer umgerührt. Um ein Austreten der Schmelze aus dem Dilatometer zu vermeiden, wurde nach f (Fig. 2) ein Bündel Eisendraht eingeführt, welches einen Teil des Quecksilbers kapillar in der Röhre bei f festhielt. Das breitere Rohr a des Dilatometers hat einen inneren Durchmesser von 5 mm, ist ungefähr 5·0 cm lang und endet in einer nach unten gerichteten Kapillare c.

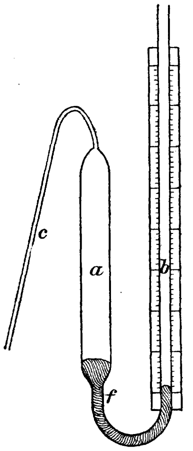


Fig. 2.

Zur Füllung des Apparats mit dem zu untersuchenden Stoff füllt man denselben zuerst ganz mit Quecksilber, welches man mit Hilfe eines über das Ende des Schenkels b (Fig. 2) gezogenen Gummischlauches durch die Kapillare einsaugt, dann taucht man die Kapillare in ein mit dem vorher geschmolzenen Stoff gefülltes Reagensglas so, dass der ganze Apparat nach Möglichkeit ins Schmelzbad taucht, und saugt ungefähr 1 g des geschmolzenen Stoffes ein.

Darauf wurde im Apparat der Stoff wiederholt geschmolzen und

krystallisiert, um die Schmelze möglichst von der gelösten Luft zu befreien. Beim letzten Krystallisieren, nach welchem der eigentliche Versuch beginnt, muss man darauf achten, dass der Stoff vom oberen Teile des Apparats auszukrystallisieren beginnt. Darauf wird die Kapillare durch eine Stichflamme geschlossen.

Zur Ausführung des Experiments plaziert man den Apparat nach vorherigem Verschluss des Schenkels *b* mit einem Pfropfen oder mit einem Stückchen Gummischlauch an zwei Fäden hängend im Bade neben ein mit einer beweglichen Skala versehenes Thermometer, welches vorher mit einem Normalthermometer verglichen ist, und beginnt allmählich unter beständigem Umrühren mit Hilfe einer Wasserturbine die Temperatur des Bades zu erhöhen.

Die Temperaturerhöhung muss eine gleichmässige und langsame sein, besonders beim beginnenden Schmelzen, weil sonst eine unregelmässige Kurve und unrichtige Resultate erzielt werden. Dabei werden hin und wieder die Temperatur und der jeweilige Stand des Quecksilbers auf der Skala im Schenkel *b* des Apparats notiert.

Zur Konstruktion eines Diagramms ist die Kenntnis der Lage von mindestens sieben Punkten erforderlich, welche im Diagramm (Fig. 1) den Punkten *g* und *d*, ferner den Punkten *a*, *b* und *c* des Teiles, welcher die Volumveränderung beim Schmelzen wiedergiebt, und endlich den Punkten *e* und *h* entsprechen.

Die allmählich steigende Temperatur wird in drei Momenten angehalten: erstens nach dem Schmelzen etwa der Hälfte des Stoffes, dann nachdem etwas mehr als die Hälfte geschmolzen ist, und endlich wenn fast die ganze Menge des Stoffes geschmolzen ist. Hierbei wird mit Hilfe der Fäden von Zeit zu Zeit die Lage des Apparats so verändert, dass das Quecksilber im Schenkel *a* von einem Ende zum anderen hin und her geworfen wird.

Die so erhaltenen Resultate werden zur Berechnung von T_0 graphisch dargestellt.

Nach dieser Methode wurde der Schmelzpunkt von vier folgenden Stoffen bestimmt: Diphenylamin, Naphtalin, Vanillin und Orthokresol.

Als Beispiel sind nur zwei Versuche mit Diphenylamin ausgeführt.

Diphenylamin. Handelspräparat.

Der Schmelzpunkt wird in der Litteratur zu 54° angegeben[1]).

Die Krystallisation des zu untersuchenden Präparats erfolgte im Temperaturintervall von 52·40—51·50°.

---

[1]) Mey und Weith, Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1511 (1873).

Hosted by Google

Der Schmelzpunkt, mittels der Kapillarröhrenmethode bestimmt, wurde zu 52·50° gefunden.

Die Dauer des Versuchs beträgt 1 Stunde 15 Minuten. Die Temperatur wurde bei drei folgenden Punkten konstant erhalten: 52·7°, 53·2° und 53·7°.

Die Beobachtungen sind in das Diagramm *a* (Fig. 3) eingetragen.

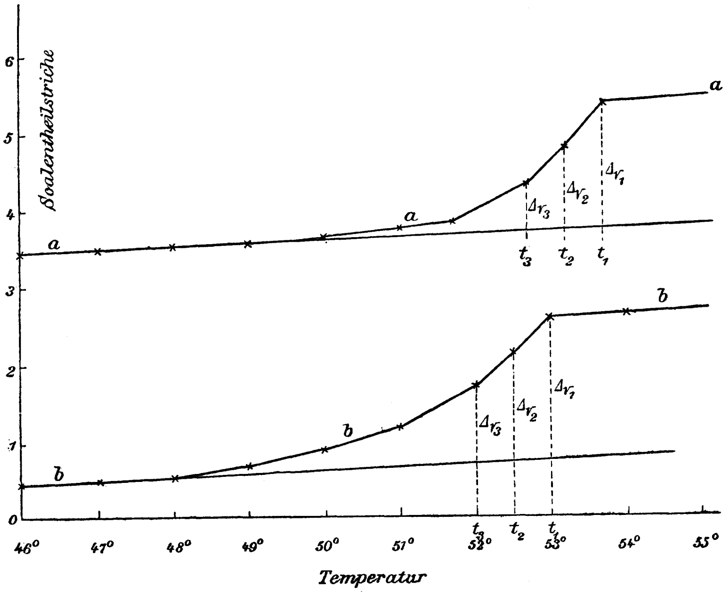


Fig. 3.

Δv_1 — 1·65 $\qquad T_1$ — 53·7°

Δv_2 — 1·10 $\qquad T_2$ — 53·2

Δv_3 — 0·65 $\qquad T_3$ — 52·7

Die Berechnung ergiebt:

$$T_0' = \frac{1{\cdot}65 . 53{\cdot}7 - 1{\cdot}10 . 53{\cdot}2}{1{\cdot}65 - 1{\cdot}10} = 54{\cdot}69$$

$$T_0'' = \frac{1{\cdot}65 . 53{\cdot}7 - 0{\cdot}65 . 52{\cdot}7}{1{\cdot}65 - 0{\cdot}65} = 54{\cdot}35$$

$$T_0''' = \frac{1{\cdot}10 . 53{\cdot}2 - 0{\cdot}65 . 52{\cdot}7}{1{\cdot}10 - 0{\cdot}65} = 53{\cdot}93$$

im Mittel: $T_0 = \underline{54{\cdot}32} \pm 0{\cdot}26$.

Bei vier anderen vollständigen Versuchen ergaben sich die Mittel der Temperaturen zu T_0 53·91 ± 0·28; 54·06 ± 0·31; 54·20 ± 0·33; 54·30 ± 0·26.

Um die Voraussetzung, dass die Menge der Beimengung eines fremden Stoffes im Präparat bei dieser Bestimmungsmethode des Schmelzpunktes keinen Einfluss auf die zu erhaltenden Resultate ausübt, zu

Hosted by Google

prüfen, wurde bei zwei Versuchen eine 1%ige Naphtalinlösung in Diphenylamin angewandt. Den Schmelzpunkt dieser Mischung gab die Kapillarröhrenmethode zu 52·36°.

Das Präparat krystallisierte zwischen 51·90—50·80°.

Die Resultate eines der Versuche sind im Diagramm *b* (Fig. 3) wiedergegeben.

Der Versuch dauerte 2 Stunden 10 Minuten. Die Temperatur wurde konstant erhalten bei 52·0; 52·5; 53·0°.

$$\Delta v_1 \; -1{\cdot}85 \qquad T_1 \; -53{\cdot}0$$
$$\Delta v_2 \; -1{\cdot}45 \qquad T_2 \; -52{\cdot}5$$
$$\Delta v_3 \; -1{\cdot}00 \qquad T_3 \; -52{\cdot}0$$

woraus folgt:

$$T_0' = 54{\cdot}82$$
$$T_0'' = 54{\cdot}17$$
$$T_0''' = 53{\cdot}60$$
$$\text{Im Mittel } T_0 = 54{\cdot}19 \pm 0{\cdot}41.$$

Das Mittel aus allen Bestimmungen für Diphenylamin ist 54·09 ± 0·15.

Die Resultate aller Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Schmelztemperaturen.

Stoff	In der Litteratur	Krystallisations-temperatur	Im Kapillarrohr	Graphische Methode	Mittel
Orthokresol	30·0	29·3 —28·2	—	29·89 30·21	30·05 ± 0·16
Diphenylamin	54·0	52·40—51·50	52·50	54·32 54·02 53·91 54·06 54·20 54·30 53·76 54·19	54·09 ± 0·15
Naphtalin	80·06	79·30—78·80	79·50	80·83 81·13 80·97	80·98 ± 0·15
Vanillin	81·0	78·10—76·90	76·90	81·50 81·22 81·06 81·50	81·32 ± 0·18

Aus dieser Tabelle ersieht man, dass die nach der graphischen Methode erhaltenen Schmelzpunkte, ungeachtet dessen, dass die zur Untersuchung angewandten Präparate garnicht gereinigt waren, und sie in einem Temperaturintervall von ungefähr 1° krystallisierten, welches niedriger liegt als die in der Litteratur angegebenen Schmelzpunkte, dennoch die höchsten der bisher für diese Präparate bestimmten Schmelzpunkte etwas übertreffen.

Ohne grosse Stoffmengen zur Untersuchung zu fordern — da die Dimensionen des Apparats unter Beibehalt der Proportionen ihrer Teile auch nötigenfalls bedeutend verkleinert werden können —, erweist sich diese Methode zur praktischen Anwendung als brauchbar, da sie die Reinheit des zu untersuchenden Präparats kontrolliert und, unabhängig von der Verunreinigung des Präparats, die richtigen Schmelzpunkte angiebt.

Dorpat, im August 1902.

Hosted by Google

Die Ursache und Natur der Radioaktivität.

I. Teil.

Von

E. Rutherford und **F. Soddy**[1]).

(Mit 5 Figuren im Text.)

Inhalt:

1. Einleitung. — 2. Experimentelle Methoden zur Bestimmung der Radioaktivität. — 3. Abscheidung eines radioaktiven Bestandteils (*ThX*) aus Thoriumverbindungen. — 4. Der zeitliche Verlauf der Zunahme und Abnahme der Thorium-Radioaktivität. — 5. Die chemischen Eigenschaften von *ThX*. — 6. Die kontinuierliche Bildung von *ThX*. — 7. Der Einfluss äusserer Bedingungen auf die das Thorium betreffenden Veränderungen. — 8. Die Ursache und Natur der Radioaktivität. — 9. Der anfängliche Teil der Abfalls- und Wiedererlangungskurven. — 10. Die Radioaktivität des Thoriums, die nicht durch chemische Trennung beseitigt werden kann. — 11. Die Natur der Strahlen von Thorium und des *ThX*. — 12. Zusammenstellung der Resultate. — 13. Allgemeine theoretische Betrachtungen.

1. Einleitung.

Im folgenden wird über eine physikalisch-chemische Untersuchung über die Radioaktivität von Thoriumverbindungen berichtet, welche die Frage nach der Quelle und Erhaltung der Energie, die von radioaktiven Substanzen ausgestrahlt wird, aufgeklärt hat. Es wird gezeigt, dass Radioaktivität von chemischen Umsetzungen begleitet wird, bei denen beständig neue Typen von Stoffen gebildet werden. Diese Reaktionsprodukte sind zunächst radioaktiv; ihre Aktivität nimmt regelmässig vom Moment der Bildung ab. Ihre beständige Bildung hält die Radioaktivität der Stoffe, aus denen jene entstehen, auf einem bestimmten Gleichgewichtswerte. Daraus wird der Schluss gezogen, dass die chemischen Umsetzungen von einem unter-atomigen Charakter sein müssen.

Die vorliegenden Untersuchungen nahmen ihren Ausgangspunkt von den Beobachtungen, die mit Bezug auf die Thorium-Radioaktivität gemacht worden waren[2]). Die Thoriumverbindungen sind in demselben Sinne radioaktiv wie Uranverbindungen, ausserdem senden sie in die

---

[1]) Nach dem englischen Manuskript übersetzt von W. Böttger. Über diesen Gegenstand ist schon während des Fortschritts der Untersuchung an die London Chemical Society berichtet worden.

[2]) Rutherford, Phil. Mag. 1900, 1. u. 161.

Hosted by Google

umgebende Atmosphäre ein Gas aus, welches temporär radioaktiv ist. Diese „Emanation", wie dies benannt worden ist, ist die Quelle von Strahlen, welche Gase ionisieren und photographischen Film schwärzen[1]).

Die auffälligste Eigenschaft der Thoriumemanation ist die, dass sie an allen Flächen, mit denen sie in Berührung kommt, Radioaktivität erregt. Ein Stoff, der einige Zeit der Emanation ausgesetzt war, verhält sich so, als ob er mit einer unsichtbaren Schicht eines intensiv aktiven Materials bedeckt wäre. Befindet sich die Thorerde in einem starken elektrischen Felde, so ist die erregte Radioaktivität vollständig auf die negativ geladene Oberfläche beschränkt. Auf diesem Wege kann die Radioaktivität auf eine sehr kleine Fläche konzentriert werden. Die erregte Radioaktivität kann durch Reiben oder durch die Einwirkung von Säuren, beispielsweise durch Schwefel, Salz- und Flusssäure entfernt werden. Wird die Säure dann verdampft, so verbleibt die Radioaktivität in der Schale.

Das Emanationsvermögen der Thoriumverbindungen ist unabhängig von der umgebenden Atmosphäre, und die Aktivität, die dadurch erregt ist, ist unabhängig von der Natur der Substanz, auf die die Emanation wirkt. Diese Eigentümlichkeiten machten es wahrscheinlich, dass beide Phänomene durch kleine Mengen besonderer Stoffarten bewirkt werden, die radioaktiv sind und von der Thoriumverbindung hervorgebracht werden.

In erster Linie ist mit Bezug auf diese Beispiele von Radioaktivität beachtenswert, dass die Aktivität in allen Fällen regelmässig mit der Zeit verschwindet; die Intensität der Strahlung ist in jedem Augenblicke der Energiemenge proportional, die noch ausgestrahlt werden kann. Die Periode, nach welcher die Aktivität auf den halben Betrag sinkt, beträgt für die Emanation eine Minute und für die erregte Aktivität elf Stunden.

Diese Wirkungen, nämlich: 1. die Bildung von radioaktivem Stoff und 2. der Verlust seiner entsprechenden Energie durch Strahlung, welche von Thoriumverbindungen in Gestalt der sekundären Wirkungen des Emanationsvermögens und der erregten Radioaktivität ausgeübt werden, finden thatsächlich in allen Äusserungen von Radioaktivität statt. Die konstante Aktivität der radioaktiven Elemente ist das Ergebnis eines stationären Gleichgewichts zwischen diesen beiden entgegengerichteten Prozessen.

---

[1]) Wird Thoriumoxyd der Weissglut ausgesetzt, so wird seine Eigenschaft, eine Emanation zu geben, zum grösseren Teile zerstört. Derartig behandelte Thorerde wird im folgenden durchweg als "entemaniert" bezeichnet werden.

Hosted by Google

2. Die experimentellen Methoden zur Bestimmung der Radioaktivität.

Zur Messung der Radioaktivität sind zwei Methoden in Gebrauch, die elektrische und die photographische. Die letztere hat mehr einen qualitativen als quantitativen Charakter: Die Wirkungen häufen sich mit der Zeit an, und in der Regel sind lange Expositionen nötig, um die Radioaktivität eines schwach aktiven Stoffs wie Thorerde zu demonstrieren. Ferner hat Russell gezeigt, dass das Dunkeln einer photographischen Platte auch von Agenzien bewirkt wird, die einen gänzlich verschiedenen Charakter von dem hier in Betracht gezogenen haben, und Sir William Crookes[1]) hat schon bei Zeiten eine Notiz zur Warnung gegen eine zu vertrauensselige Beurteilung der Ergebnisse der photographischen Methode zur Messung der Radioaktivität bekannt gegeben.

Der allerwichtigste Einwand, der gegen die photographische Methode zu machen ist, besteht jedoch darin, dass gewisse Arten von Strahlen radioaktiver Substanzen, die Gase kräftig ionisieren, eine geringe, wenn überhaupt eine Wirkung auf den photographischen Film ausüben. Im Falle des Uraniums bilden diese photographisch inaktiven Strahlen bei weitem den grössten Teil der Gesamtstrahlung, und infolgedessen muss viel von der früheren[2]) Untersuchung über Uranium nach der photographischen Methode zum grossen Teil anders interpretiert werden.

Andererseits können Strahlungsintensitäten nach der elektrischen Methode rasch und mit einem 1—2% nicht überschreitenden Fehler verglichen werden. Diese Methoden beruhen auf der Eigenschaft, die allen in Frage stehenden Strahlungen eigentümlich ist, einem Gase die Fähigkeit zu erteilen, sowohl positive wie negative Elektrizität zu entladen. Dieselben können, wie gezeigt werden wird, sehr verfeinert werden und erweisen sich sehr zuverlässig. Ein gewöhnliches Quadrantelektrometer kann dazu dienen, eine Potentialdifferenz von wenigstens 10^{-2} Volt zu ermitteln und zu messen. Mit Hilfe besonderer Instrumente kann diese Empfindlichkeit verhundertfacht werden. Die mittlere Kapazität des Elektrometers und der Verbindungen beträgt 3.10^{-5} Mikrofarad; wird dasselbe auf 10^{-2} Volt geladen, so wird eine 3.10^{-13} Coulombs entsprechende Elektrizitätsmenge in Bewegung gesetzt. Bei der Elektrolyse von Wasser trägt 1 g Wasserstoff eine Ladung von 10^5 Coulombs. Nehmen wir nun, um ein Beispiel zu geben, an, dass die Elek-

[1]) Proc. Roy. Soc. 1900, 66. 409. [2]) Soddy, Trans. Chem. Soc. 1902, 860.

trizitätsleitung in Gasen derjenigen in Flüssigkeiten analog ist, so entspricht dieser Elektrizitätsmenge der Transport einer Masse von 3.10^{-18} g Wasserstoff, d. i. einer Menge von der 10^{-12}fachen Grössenordnung von der, die durch die Wage bemerkt werden kann. An einem empfindlicheren Instrument würde diese Menge eine stärkere Wirkung hervorbringen.

Die Beispiele von der durch Radium in der Pechblende und durch Thorium erregten Radioaktivität zeigen, dass verhältnismässig starke Ionisierungswirkungen durch Stoffmengen bewirkt werden, die oberhalb der durch die Wage und das Spektroskop gegebenen Grenze liegen.

Das Elektrometer liefert aber auch die Mittel, um die Emanationen und Strahlungen von verschiedenen chemischen Stoffen zu erkennen und zu unterscheiden. Durch den Verlauf des Abfalls kann beispielsweise die Emanation vom Thorium sogleich von der durch Radium entsandten unterschieden werden, und obgleich ein Unterschied in dem Verlauf des Abfalles nicht von selbst auf eine fundamentale Verschiedenheit der Natur schliessen lässt, so ergiebt die Übereinstimmung des Verlaufs des Abfalls doch wenigstens sichere Gründe für die Annahme der Identität der Natur.

Andererseits können Strahlungen nach ihrem Durchdringungsvermögen [1]) verglichen werden. Lässt man die von verschiedenen radioaktiven Substanzen ausgesandten Strahlen aufeinander liegende Schichten von Aluminiumfolie durchdringen, so vermindert jede weitere Schicht der Folie die Strahlung um einen bestimmten Bruchteil des früheren Wertes, und man kann eine Kurve zeichnen mit der Dicke der durchdrungenen Metallschicht als Abscisse und der Intensität der Strahlen als Ordinaten, welche das Durchdringungsvermögen der untersuchten Strahlen auf einen Blick erkennen lässt. Die so erhaltenen Kurven sind für verschiedene radioaktive Stoffe ganz verschieden. Die Strahlungen von Uran, Radium und Thorium geben jede unterschiedliche und charakteristische Kurven, während die des zuletzt genannten wiederum ganz verschieden ist von der Radioaktivität, die von der Thoriumemanation hervorgerufen wird. Neuerdings [2]) ist gefunden worden, dass Thoriumverbindungen ausser einer Art von leicht absorbierbaren Röntgenstrahlen, die im magnetischen Felde nicht ablenkbar sind, auch Strahlen von einem stark durchdringungsfähigen Charakter aussenden, die im magnetischen Felde ablenkbar sind; die letzteren ähneln daher den

---

[1]) Rutherford, Phil. Mag. 1899, (5) **47**, 122.

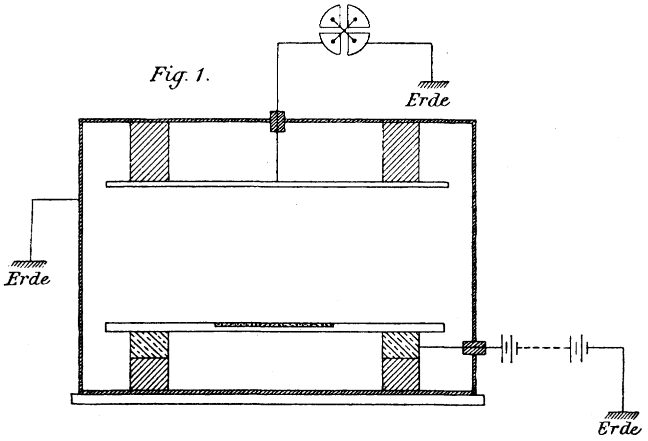
[2]) Rutherford und Grier, Phil. Mag. 1902, (6) **4**, 315.

Hosted by Google

Kathodenstrahlen, welche, wie man weiss, aus materiellen Teilchen bestehen, die sich mit einer der Lichtgeschwindigkeit sich nähernden Geschwindigkeit fortpflanzen. Thorium sendet indessen im Vergleich zu Uran und Radium eine viel keinere Menge von ablenkbarer Strahlung aus. Die Bestimmung des Verhältnisses zwischen ablenkbaren und nicht ablenkbaren Strahlen liefert ein neues Mittel zur Untersuchung der Thoriumradioaktivität.

Das Elektrometer ist somit das Hilfsmittel für das Studium der Radioaktivität in quantitativer und qualitativer Hinsicht, und es ist daher kein Grund vorhanden, weshalb die Ermittelung des Grundes und der Natur des Phänomens nicht der Gegenstand einer chemischen Untersuchung sein sollte. Fig. 1 zeigt die allgemeine Anordnung. Zwischen 0·5—0·1 g der zu untersuchenden Substanz wurde in fein gepulvertem Zustande gleichförmig über eine Platinplatte von 36 qcm Fläche verteilt.

Fig. 1.



Diese Platte ruht auf einer grossen Metallplatte, die mit einem Pole einer 300 Volt-Batterie in Verbindung steht, deren anderer Pol zur Erde geleitet ist. Eine isolierte parallele Platte ist etwa 6 cm darüber angebracht, und der ganze Apparat ist in eine Metallschachtel eingeschlossen, die mit der Erde verbunden ist, um elektrostatische Störungen zu vermeiden. Die schraffiert gezeichneten Teile der Figur bedeuten Isolationen. Im Apparat befindet sich eine Öffnung, so dass die Platte rasch in die geeignete Stellung gebracht, resp. entfernt werden kann. Beide Quadrantenpaare werden zunächst mit der Erde verbunden. Wird das eine Paar mit dem Apparat verbunden, so vergrössert sich die Abweichung der Nadel von der Nulllage stetig mit der Zeit, und der Zeitraum, nach welchem die Nadel über 100 Teilstriche der Skala gegangen

Hosted by Google

ist, wird mit Hilfe einer Rennuhr bestimmt. Die Geschwindigkeit der Bewegung ist ein Mass des Ionisationsstromes zwischen den Platten. Die Ströme für verschiedene Substanzen sind ein verhältnismässiges Mass ihrer Radioaktivität.

Mit diesem Apparat bewirken 0·5 g Thoriumoxyd einen Strom von $1{\cdot}1 \,.\, 10^{-11}$ Ampère, was mit dem benutzten Elektrometer beim Arbeiten mit mittlerer Empfindlichkeit 100 Teilstriche der Skala in 36 Sekunden entspricht. In gewissen Fällen wurde eine besondere Modifikation des Dolezalek-Elektrometers benutzt, welches hundertmal empfindlicher ist. Mit diesem Instrument übt die Radioaktivität von 1 mg Thorerde eine messbare Wirkung aus. Natürlich ist beim Arbeiten mit so einem empfindlichen Instrument die grösste Sorgfalt notwendig, um irgendwelche elektrostatischen Störungen auszuschliessen.

Partielle Leiter — die Wände, der Fussboden u. s. w. — waren mit Metall bedeckt, welches zur Erde abgeleitet war; das Elektrometer, der Apparat, die benachbarten und die Batterie-Drähte waren in Käfige aus Metalldraht eingeschlossen, die ebenfalls mit der Erde in Verbindung standen. Die Isolatoren wurden nie berührt oder überhaupt der Möglichkeit ausgesetzt, eine Ladung zu bekommen.

Sendet eine Substanz eine Emanation aus, so nimmt der Strom zwischen den Platten mit der Zeit zu. Unter diesen Bedingungen fällt die Gesamtwirkung, wenn die Thorerde in dünnen Schichten mit einem Maximum der strahlenden Oberfläche aufgestreut wird, nur zu 1 oder 2 % auf die geradlinige Strahlung; sogar wenn die von der Emanation herrührende Wirkung ihr Maximum erreicht hat, macht dieselbe einen sehr kleinen Bruchteil der Gesamtwirkung aus. Diese Wirkung kann jedoch zu einem grosse Teile eliminiert werden, wenn der Strom zwischen den Elektroden unmittelbar nachdem das Material in den Versuchsapparat eingebracht worden ist, untersucht wird. Sie kann vollständig eliminiert werden, indem ein Luftstrom zwischen den Elektroden durchgeleitet wird, um die Emanation ebenso schnell zu entfernen, als sie gebildet wird.

Änderung des Stromes mit der Spannung. Der durch das Gas gehende Strom, welcher mit dem Elektrometer beobachtet wird, nimmt zunächst mit der Spannung zu, aber es wird bald ein Punkt erreicht, von welchem ab eine sehr kleine Zunahme für eine grosse Erhöhung der Spannung eintritt, dies ist eine der am meisten charakteristischen Eigenschaften von leitenden Gasen. Bei kleinen Spannungen erreicht nur ein kleiner Teil der geladenen Träger die Elektrode wegen ihrer Wiedervereinigung im Gasraum. Ist die Stärke des elektrischen

Hosted by Google

Feldes so gross, dass alle Träger die Elektrode erreichen, ehe irgend welche merkliche Wiedervereinigung stattfinden kann, dann beträgt der Strom ein Maximum und bleibt bei starken Erhöhungen der Spannung unverändert; vorausgesetzt ist natürlich, dass das elektrische Feld unterhalb der für den Durchtritt eines Funkens benötigten Spannung ist. Bei der experimentellen Untersuchung ergab sich, dass 300 Volt den maximalen „Sättigungsstrom“ gaben.

Es muss indessen sogleich betont werden, dass es schwierig ist, die Radioaktivität absolut zu messen. Die Thoriumstrahlung wird von Aluminium zur Hälfte absorbiert, wenn es eine Dicke von 0·0004 cm hat, und da Thoriumoxyd viel dichter als Aluminium ist, so ist es wahrscheinlich, dass die Strahlung auf eine Oberflächenschicht von nur 0·0001 cm Dicke beschränkt ist. Es leuchtet ohne weiteres ein, dass verschiedene Präparate mit demselben Thoriumgehalt, aber mit verschiedenen Dichten und verschiedenen Verteilungszuständen, nicht dieselbe Intensität der Strahlung zeigen werden. Vergleicht man zwei verschiedene Proben derselben Verbindung, so ist es wichtig, dass in jedem Falle die schliesslichen Einzelheiten der Behandlung die gleichen sind. In der Regel sind absolute Messungen dieser Art vermieden worden. Es ist jedoch möglich, die Veränderung der Radioaktivität eines jeden Präparats mit der Zeit mit grosser Exaktheit zu verfolgen, indem man es unverändert auf seiner ursprünglichen Platte liegen lässt und mit einer ähnlichen unveränderten und konstanten Probe vergleicht. Die meisten Untersuchungen sind nach dieser Methode ausgeführt worden.

3. Die Abscheidung eines radioaktiven Bestandteils aus Thoriumverbindungen.

Während der Untersuchung des Emanationsvermögens der Thoriumverbindungen, die später beschrieben werden sollen, wurde beobachtet, dass ein intensiv radioaktiver Bestandteil durch chemische Methoden abgeschieden werden kann. Es wurde beispielsweise bemerkt, dass in gewissen Fällen Thoriumhydroxyd, das aus Thoriumnitrat durch Ammoniak gefällt worden war, ein abnorm niedriges Emanationsvermögen besass. Dies führte naturgemäss auf die Untersuchung des Filtrats und der während des Prozesses erhaltenen Waschwässer. Es wurde gefunden, dass die Filtrate ohne Ausnahme Emanationsvermögen besassen, obgleich sie nach ihrer Herstellungsweise frei von Thorium waren. Wurde das Filtrat zur Trockne verdampft, und wurden die Ammoniumsalze durch Glühen entfernt, so zeigte der kleine Rückstand ebenfalls Radioaktivität, und zwar in sehr viel stärkerem Masse als eine gleiche Menge von

Hosted by Google

Thorerde. In der Regel betrugen diese Rückstände dem Gewicht nach ein Tausendstel der ursprünglich angewendeten Menge von Thoriumsalz, und sie waren mehrere hundertmal, in einigen Fällen über tausendmal aktiver wie eine gleiche Gewichtsmenge Thorerde. Die Trennung eines aktiven Bestandteils nach dieser Methode vom Thorium ist unabhängig von der Reinheit des benutzten Salzes. Durch das Entgegenkommen von Herrn Dr. Knöfler in Berlin, der uns in der freundlichsten Weise mit einer grösseren Menge einer Probe seines reinsten Thoriumnitrats beschenkte, waren wir im stande, diese Frage zu prüfen. Dieses Präparat, das nach sehr vielen Methoden gereinigt worden war, enthielt keine von den Verunreinigungen, welche in dem vorher benutzten Handelspräparat gefunden worden waren. Aber seine Radioaktivität und sein Emanationsvermögen waren wenigstens ebenso gross, und die Rückstände vom Filtrat nach der Fällung mit Ammoniak waren nicht weniger aktiv als die vorher erhaltenen. Diese Rückstände sind frei von Thorium oder enthalten nur die kleinsten Spuren davon und zeigen, wenn sie wieder in Salpetersäure gelöst werden, anscheinend keine charakteristische Reaktion.

Eine Untersuchung des Durchdringungsvermögens der Strahlen von dem radioaktiven Rückstand ergab, dass die ausgesandte Strahlung in jeder Hinsicht mit der gewöhnlichen Thoriumstrahlung identisch ist. Bei einem anderen Versuche wurde die Natur der Emanation eines ungefähr ebenso aktiven, thoriumfreien Rückstandes untersucht. Der Verlauf des Abfalls war nicht von dem der gewöhnlichen Thoriumemanation zu unterscheiden. Dies bedeutet, dass Stoffe hergestellt worden sind, die „chemisch" frei von Thorium sind, und die zu einem hohen Betrage Thoriumradioaktivität besitzen.

Das Thoriumhydroxyd, das dem oben beschriebenen Prozess unterworfen worden war, erwies sich als weniger als halb so radioaktiv als das gleiche Gewicht Thoriumoxyd. So ergab es sich, dass ein für die Radioaktivität verantwortlicher Rückstand erhalten worden war, der andere chemische Eigenschaften besass, und der wenigstens tausendmal so radioaktiv war als das Material, aus welchem er abgeschieden worden war.

Sir William Crookes[1]) gelang die Abscheidung eines radioaktiven Bestandteils von starker Radioaktivität und von verschiedenem chemischen Charakter aus Uraniumverbindungen, und er nannte diesen Stoff *UrX*. Zur Zeit wird es, solange nichts Genaueres über seine eigentliche che-

[1]) Proc. Roy. Soc. **66**, 409 (1900).

Hosted by Google

mische Natur bekannt ist, angemessen sein, den aktiven Bestandteil der Thoriumverbindungen entsprechend *ThX* zu benennen. Wie *UrX* so giebt auch *ThX* mit irgend welchen analytischen Reagenzien keine bestimmten Reaktionen, aber es zeigt sich in den Niederschlägen, wenn solche in seiner Lösung erzeugt werden, auch wenn die Unlöslichkeit nicht in Betracht zu ziehen wäre. Dies stimmt mit der Annahme überein, dass er in unmessbar kleiner Menge vorhanden ist und entsprechend grosse Aktivität besitzt. Auch die stärksten aktiven Präparate enthalten vermutlich etwas *ThX*, das mit zufälligen verhältnismässig grossen Beimengungen vermischt ist.

Diese Befunde erhalten Bestätigung durch Beobachtungen, die bei einer verschiedenen Trennungsmethode des *ThX* gemacht wurden. Es wurde versucht, Thorerde wiederholt mit Wasser zu waschen und dadurch die Radioaktivität zu beeinflussen. Dabei wurde gefunden, dass sich in dem filtrierten Waschwasser beim Konzentrieren kleine Mengen eines Niederschlages absetzten, dessen Aktivität von einer etwa tausendmal so grossen Stärke als die der ursprünglichen Probe war. Bei einem Versuche wurden 290 g Thorerde lange mit neun Portionen destillierten Wassers von je zwei Litern geschüttelt. Das erste Waschwasser, das Thoriumsulfat, das als Verunreinigung zugegen war, enthielt, wurde verworfen, der Rest in mehreren Stufen eingedampft und bei jeder Stufe filtriert. Ein auf diese Weise erhaltener Rückstand wog 6·4 mg und entsprach hinsichtlich der Radioaktivität 11·3 g der ursprünglichen Thorerde; demnach war er nicht weniger als 1800 mal so radioaktiv. Bei der chemischen Untersuchung ergab er nach der Überführung in Sulfat die charakteristische Reaktion von Thoriumsulfat, indem dasselbe aus der Lösung in kaltem Wasser beim Erwärmen gefällt wurde. Kein anderer Bestandteil als Thorium konnte durch chemische Analyse ermittelt werden; allerdings war die zur Analyse verwendete Menge natürlich für eine exakte Untersuchung zu geringfügig. Andererseits bestätigte das Durchdringungsvermögen der Strahlung dieser Substanz die Identität mit der gewöhnlichen Thoriumstrahlung. In einem anderen Falle wurde eine geringe Menge Thorerde viele Male mit grossen Mengen Wasser geschüttelt. Die Radioaktivität des Thorerde erwies sich bei dem Versuch um 20 % geringer als die der ursprünglichen Probe.

Der Einfluss der Zeit auf die Aktivität des Thoriums und des *ThX*. Die bei unseren vorläufigen Versuchen benutzten Präparate waren die Weihnachtsferien hindurch aufbewahrt worden. Bei der drei Wochen später erfolgenden Untersuchung ergab sich, dass das Thorium-

Hosted by Google

hydroxyd, das damals nur etwa 36 % der normalen Aktivität besessen hatte, den gewöhnlichen Wert fast vollständig wieder erlangt hatte. Andererseits hatten die nach beiden Methoden bereiteten Rückstände ihre ursprüngliche Aktivität fast vollständig verloren. Die durch chemische Mittel bewirkte Trennung hat somit keinen beständigen Charakter. Zu derselben Zeit erschien die Arbeit von M. Becquerel[1]), in welcher er zeigt, dass dieselbe Erscheinung der Zunahme und der Abnahme beim Uran entgegentreten, nachdem es teilweise von seinem aktiven Bestandteil durch chemische Behandlung getrennt worden war.

Um zu sehen, in welcher Weise die Abnahme und die Zunahme der Aktivität miteinander in Beziehung stehen, wurde zu gleicher Zeit eine lange Versuchsreihe begonnen, über:

1. den Verlauf der Zunahme der Aktivität von Thorium, das durch Entfernung von *ThX* weniger aktiv gemacht worden ist, und

2. den Verlauf des Abfalls der Aktivität des abgeschiedenen *ThX*.

Die Ergebnisse führten zu der folgenden Auffassung. Die Radioaktivität des Thoriums ist zu jeder beliebigen Zeit die Resultante zweier entgegengerichteter Vorgänge, nämlich:

1. der Bildung von neuer radioaktiver Substanz durch die Thoriumverbindung mit einer bestimmten Geschwindigkeit;

2. der Abnahme des Strahlungsvermögens des aktiven Materials mit der Zeit.

Die normale oder konstante Radioaktivität, welche dem Thorium zukommt, ist ein Gleichgewichtswert, bei welchem die Geschwindigkeit der Zunahme der Radioaktivität infolge der Bildung von neuer aktiver Substanz der Geschwindigkeit des Abfalls der Radioaktivität der schon gebildeten gleich geworden ist. Es ist der Zweck der vorliegenden Abhandlung, diese Hypothese zu begründen und weiter zu entwickeln.

4. Der zeitliche Verlauf der Zunahme und der Abnahme der Thoriumradioaktivität.

Eine bestimmte Menge von reinem Thoriumnitrat wurde in der beschriebenen Weise durch mehrere Fällungen mit Ammoniak von *ThX* befreit. Die Radioaktivität des so erhaltenen Hydroxyds wurde in regelmässigen Intervallen geprüft, um den Verlauf der Zunahme seiner Aktivität zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde die angewendete Probe von 0·5 g während der ganzen Beobachtungsreihe unverändert auf der

[1]) Compt. rend. **133,** 977 (1901).

Hosted by Google

Platte, auf welche es ausgestreut worden war, belassen und immer mit 0·5 g des gewöhnlichen entemanierten Thoriumoxyds verglichen, das ganz entsprechend auf eine zweite Platte ausgebreitet und auch unverändert erhalten wurde. Die Interferenz der Emanation des Hydroxyds mit den Strahlen wurde durch eine besondere Anordnung, um einen Luftstrom über dasselbe während der Messungen zu leiten, verhindert.

Das aktive Filtrat dieses Präparats wurde eingedampft und auf 100 ccm gebracht. Ein Viertel davon wurde zur Trockne verdampft und das Ammoniumnitrat durch Glühen in einer Platinschale vertrieben. Die Radioaktivität des Rückstandes wurde nach gleichen Zeiträumen geprüft wie die des Hydroxyds, um den Verlauf der Abnahme der Radioaktivität zu ermitteln. Zum Vergleich diente in diesem Falle eine Probe Uranoxyd von bekannter Radioaktivität, das unverändert auf einer Metallplatte belassen wurde, und das sich bei wiederholtem Arbeiten als eine vollständig konstante Strahlungsquelle erwiesen hatte.

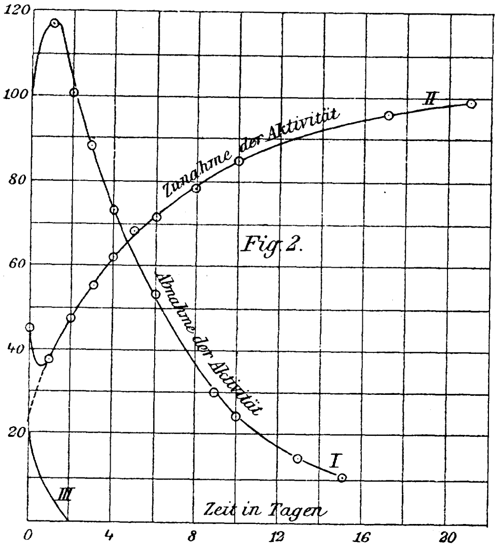
Die folgende Tabelle giebt ein Beispiel einer der zahlreichen Beobachtungsreihen, die mit verschiedenen Präparaten zu verschiedenen Zeiten gemacht worden sind. Der Maximalwert, der vom Thoriumhydroxyd erreicht wurde, und der anfängliche Wert des *ThX* wurden gleich 100 gesetzt.

Zeit in Tagen	Aktivität des Hydroxyds	Aktivität des *ThX*
0	44	100
1	37	117
2	48	100
3	54	88
4	62	72
5	68	—
6	71	53
8	78	—
9	—	29·5
10	83	25·2
13	—	15·2
15	—	11·1
17	96·5	—
21	99	—
28	100	—

Die Fig. 2 zeigt die Kurven, die durch Auftragen der Radioaktivitäten als Ordinaten und der in Tagen gezählten Zeiten als Abscissen erhalten wurden. Die Kurve II stellt den Verlauf der Zunahme der Aktivität des Thoriums, Kurve I den Verlauf des Abfalles der Aktivität von *ThX* dar. Man sieht, dass keine von den Kurven in den beiden ersten Tagen regelmässig ist. Die Aktivität des Hydroxyds nahm zu-

Hosted by Google

nächst thatsächlich ab und erreichte nach zwei Tagen denselben Wert wie zu Anfang. Die Aktivität des *ThX* nahm auf der anderen Seite zunächst zu und begann erst nach Verlauf von zwei Tagen (man vergleiche Abschnitt 9) unter den ursprünglichen Wert zu sinken. Diese Befunde können nicht auf Versuchsfehler zurückgeführt werden; denn sie sind regelmässig beobachtet worden, sobald ähnliche Präparate untersucht wurden. Die Aktivität des nach der zweiten Auswaschmethode erhaltenen Rückstandes zeigt nach der obigen Kurve einen ganz ähnlichen Abfall wie das *ThX*.



Wenn für die augenblicklichen Zwecke die anfänglichen Perioden der Kurve ausser Betracht gelassen und nur die letzteren Teile berücksichtigt werden, so erkennt man sogleich, dass die für das Hydroxyd zur Wiedererlangung der Hälfte der verlorenen Aktivität benötigte Zeit ungefähr gleich ist derjenigen, in welcher das *ThX* die Hälfte seiner Aktivität verliert; sie beträgt nämlich in jedem Falle ungefähr 4 Tage. Allgemein gesprochen ist der vom Hydroxyd in einem bestimmten Zeitraum wiedererlangte Teil von der verlorenen Aktivität annähernd gleich dem in demselben Intervall von *ThX* verlorenen Teil der Aktivität. Wird die Zunahmekurve rückwärts verlängert bis zum Schnitt mit der Vertikalaxe, so sieht man, dass dies bei einem Minimum von etwa 25 °/₀ erfolgt; das oben erwähnte Ergebnis trifft noch genauer zu, wenn angenommen wird, dass die Zunahme von diesem konstanten Minimum aus stattfindet. Dies hat sich unter gewissen Bedingungen als zutreffend erweisen lassen (vergl. Abschnitt 9, Fig. 4).

Dies lässt Fig. 3 erkennen, welche die Zunahmekurve vom Thorium darstellt, wobei die prozentischen Werte der wiedererlangten Aktivität von dem Minimum bei 25 °/₀ an gerechnet, als Ordinaten aufgetragen sind. In derselben Figur ist die Abfallkurve nach dem zweiten Tage in dem gleichen Massstab aufgetragen.

Die Aktivität des *ThX* nimmt sehr angenähert mit der Zeit nach

Hosted by Google

einer geometrischen Reihe ab. Stellt beispielsweise J_0 die anfängliche Aktivität und J_t diejenige zur Zeit t dar, so ist:

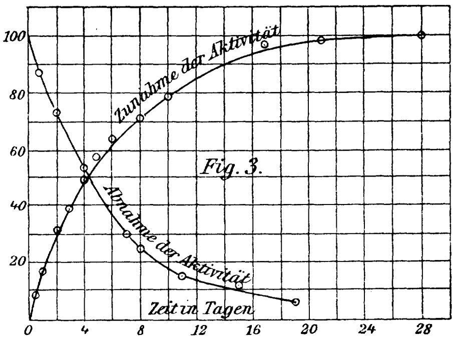
$$\frac{J_t}{J_0} = e^{-\lambda t}, \tag{1}$$

wo λ eine Konstante und e die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Die mit dem Hydroxyd erhaltene Kurve für den Verlauf der Zunahme der Aktivität von einem Minimal- zu einem Maximalwerte wird daher annähernd durch die Gleichung:

$$\frac{J_t}{J_0} = 1 - e^{-\lambda t}, \tag{2}$$

wo J_0 den Maximalwert der wiedererlangten Aktivität und J_t die nach der Zeit t wiedererlangte Aktivität bedeutet. λ ist dieselbe Konstante wie vorher.



Diese letzte Gleichung ist schon an anderer Stelle[1]) theoretisch entwickelt worden, um die Zunahme der Aktivität bis zu einem konstanten Maximum eines Systems darzustellen, das aus radioaktiven Teilchen besteht, in welchem:

1. die Geschwindigkeit der Nachlieferung von strahlenden Teilchen konstant ist, und

2. die Aktivität jedes Teilchens mit der Zeit geometrisch nach der Gleichung (1) abfällt.

Es folgt daher, wenn die anfänglichen Unregelmässigkeiten der Kurven ausser Betrachtung gelassen werden, und wenn die rückständige Aktivität als konstant angenommen wird, dass die für die Wiedererlangung der Aktivität erhaltene experimentelle Kurve durch die Annahme verständlich wird, dass zwei Vorgänge ablaufen, nämlich:

1. die Bildung des aktiven Bestandteils *ThX* mit konstanter Geschwindigkeit, und

2. der zeitliche Abfall der Aktivität des *ThX* nach einer geometrischen Reihe.

Gehen wir zunächst nicht auf die schwierigen Fragen ein, die mit den anfänglichen Unregelmässigkeiten und mit der rückständigen Aktivität zusammenhängen, so können wir das Hauptresultat, das sich aus den

[1]) Rutherford, Phil. Mag. 1900, 10 u. 181.

Hosted by Google

angegebenen Kurven ergiebt, sehr leicht der experimentellen Prüfung unterziehen. Die wichtigste Einsicht ist die, dass der Hauptteil der Radioaktivität des Thoriums durchaus nicht dem Thorium, sondern der Gegenwart kleiner Mengen einer Substanz, die nicht Thorium ist, und die beständig gebildet wird, beizumessen ist.

5. Chemische Eigenschaften des ThX.

Die Erscheinung, dass Thorium bei der Fällung aus seinen Salzlösungen mit Ammoniak den grösseren Teil seiner Radioaktivität im Filtrate hinterlässt, beweist nicht ohne weiteres, dass ein stofflicher Bestandteil, der für die Aktivität verantwortlich zu machen wäre, auf chemischem Wege getrennt worden ist. Es wäre möglich, dass der Stoff, der in der Lösung bleibt und nicht Thorium ist, durch seine Berührung mit Thorium temporär radioaktiv würde, dass diese Eigenschaft durch die Operationen des Fällens, Verdampfens und Glühens erhalten geblieben wäre und bei dem schliesslichen Rückstand in die Erscheinung träte.

Diese Ansicht kann jedoch als ganz unhaltbar erwiesen werden; denn nach ihr müsste jedes Fällungsmittel durch das Thorium vollständig aus seinen Salzlösungen gefällt werden können, aktive Rückstände, ähnlich den mit Ammoniak erhaltenen ergeben.

Wird Thoriumnitrat mit Natrium- oder Ammoniumkarbonat gefällt, so ist der Rückstand von dem Filtrat nach Verdampfen und Glühen frei von Aktivität, und das Thoriumkarbonat besitzt den normalen Wert der Aktivität.

Dasselbe ist der Fall, wenn Oxalsäure als Fällungsmittel benutzt wird. Dieses Reagens fällt sogar in sauren Lösungen Thorium fast vollständig aus. Wird das Filtrat durch Ammoniak alkalisch gemacht, filtriert, verdampft und geglüht, so ist der erhaltene Rückstand inaktiv.

In den Fällen, dass Natriumphosphat als Fällungsmittel in der üblichen sauren Lösung benutzt wird, ist der gefällte Anteil mehr oder weniger frei von *ThX*. Bei Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion wird der gelöste Anteil des Thoriums als Phosphat gefällt und reisst die gesamte Menge des aktiven Bestandteils mit nieder, so dass der Rückstand vom Filtrat wiederum inaktiv ist. Thatsächlich ist Ammoniak von denen, die daraufhin untersucht wurden, das einzige zur Trennung des *ThX* vom Thorium geeignete Reagens.

Hier soll auch das Resultat von Sir William Crookes mit Uran, das wir mit Hilfe der elektrischen Methode bestätigen konnten, erwähnt werden. *UrX* wird durch Ammoniak vollständig zusammen mit Uran

Hosted by Google

gefällt, und der beim Verdampfen des Filtrats bleibende Rückstand ist vollständig inaktiv.

Es kann daher kein Zweifel sein, dass sowohl *UrX* wie *ThX* unterschiedliche Arten von Materie mit bestimmten chemischen Eigenschaften sind. Jede Hypothese, die den Versuch macht, die Wiedererlangung der Aktivität zu erklären, muss notwendig von dieser grundlegenden Erkenntnis ausgehen.

6. Die kontinuierliche Bildung von ThX.

Wenn die Wiedererlangung der Aktivität durch das Thorium mit der Zeit von der Bildung von *ThX* herrührt, so müsste es möglich sein, diesen Vorgang experimentell zu beweisen. Der erste Punkt, der der Bewährung bedarf, ist der, wie weit die Entfernung des *ThX* nach der angegebenen Methode die gesamte Radioaktivität des Thoriums vermindert. Ein vorläufiger Versuch ergab, dass die günstigsten Bedingungen für die Trennung in der Fällung verdünnter heisser Lösungen mit verdünntem Ammoniak bestehen. Auf diese Weise wurde eine Menge von 5 g Thoriumnitrat der Handelsware mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag wieder in Salpetersäure gelöst und unter denselben Bedingungen aufeinander folgend wieder ohne Verzug gefällt.

Die Entfernung des *ThX* wurde durch Beobachtung der Aktivität der von den Filtraten erhaltenen Rückstände verfolgt. Die Aktivität des *ThX* vom ersten Filtrat war 4·25 g Thorerde äquivalent, die der zweiten 0·35 g und die vom dritten 0·07 g. Man sieht somit, dass durch zwei Fällungen das ganze *ThX* praktisch entfernt wird.

Die Radioaktivität des getrennten Hydroxyds betrug 48% von der zum Vergleich benutzten entemanierten Probe.

Geschwindigkeit der Bildung von *ThX*. Eine Menge Thoriumnitratlösung, die ungefähr einen Monat vorher von *ThX* befreit worden war, wurde von neuem dem Prozess unterworfen. Die Radioaktivität des Rückstandes vom Filtrate war in einem Versuche, zu welchem 10 g des Nitrats verwendet worden waren, 8·3 g Thoriumoxyd äquivalent. Dieser Versuch wurde an demselben Tage ausgeführt, wie das oben erwähnte Experiment, bei welchem 5 g frisches Nitrat verwendet worden waren; man sieht, dass in den beiden Fällen kein Unterschied in der Aktivität des Filtrats besteht. In einem Monat besitzt die Aktivität des *ThX* in einer Thoriumverbindung wiederum ihren Maximalwert.

Lässt man einen Zeitraum von 24 Stunden zwischen den aufeinanderfolgenden Fällungen verstreichen, so entspricht die Aktivität des

während dieses Zeitraums gebildeten *ThX* etwa einem Sechstel der maximalen Aktivität des gesamten angewendeten Thoriums. Nach drei Stunden entspricht die Aktivität der gebildeten Menge ungefähr einem Dreissigstel. Die aus diesen Zahlen abgeleitete Geschwindigkeit der Bildung des *ThX* stimmt gut mit der für die Wiedererlangung der Aktivität des Thoriums erhaltenen Kurve, wenn diese als Ausdruck der kontinuierlichen Bildung von *ThX* mit konstanter Geschwindigkeit angesehen und die Verminderung der Aktivität des Produktes mit der Zeit als nach einer geometrischen Reihe erfolgend angesehen wird.

Bei Anwendung des empfindlichen Elektrometers kann der Verlauf der Bildung von *ThX* nach ausserordentlich kleinen Intervallen verfolgt werden. Arbeitet man mit 10 g Thoriumnitrat, so kann die Menge die in der zur Ausführung der aufeinanderfolgenden Fällungen benötigten Zeit gebildet wird, gerade bequem gemessen werden. Lässt man irgend welche Zeit verstreichen, so ist die Wirkung grösser als die, welche eben durch das Instrument wahrgenommen werden kann, wenn nicht die Empfindlichkeit auf einen Bruchteil des gewöhnlichen Wertes durch Einschaltung einer Kapazität in das System vermindert wird. Kapazitäten von 0·01 und 0·02 Mikrofarad, welche die Empfindlichkeit auf weniger als Ein- und Zweihundertstel des normalen Wertes erniedrigen, wurden häufig beim Arbeiten mit diesen aktiven Rückständen benutzt.

Der Vorgang der Bildung des *ThX* ist kontinuierlich, und es wurde in einer gegebenen Zeit nach wiederholten Trennungen keine Änderung beobachtet. Bei einem anderen Versuche, der zu einem anderen Zwecke ausgeführt wurde, war nach 23 aufeinander folgenden Fällungen, die sich über neun Tage erstreckten, die während des letzten Zeitraums gebildete Menge, soweit sich dies beurteilen liess, nicht kleiner wie die am Anfang des Prozesses.

Die Erscheinung der Radioaktivität setzt uns somit in den Stand, mit Hilfe des Elektrometers als Messinstrument stoffliche, nach Zeiträumen von wenigen Minuten erfolgende Veränderungen zu beobachten und zu messen, die bisher noch nie mit Hilfe der Wage entdeckt worden sind, und deren Ablauf nie vermutet worden ist.

7. Einfluss äusserer Bedingungen auf die das Thorium betreffenden Veränderungen.

Wie gezeigt worden ist, wird der zeitliche Abfall der Radioaktivität durch die kontinuierliche Neubildung von frischem aktivem Material kompensiert. Die Veränderung, bei der dieses Material entsteht, muss chemischer Natur sein; denn die Produkte des Vorganges unterscheiden

Hosted by Google

sich in ihren chemischen Eigenschaften von dem Thorium, aus welchem sie gebildet werden. Der erste Schritt zur Ermittelung der Natur dieser Veränderung besteht in der Untersuchung des Einflusses äusserer Bedingungen auf den Verlauf.

Einfluss äusserer Bedingungen auf den Verlauf der Abnahme. Da die Aktivität der Produkte die Mittel zur Messung des Betrags der Änderung liefert, muss zunächst der Einfluss äusserer Bedingungen auf den Verlauf der Aktivität ermittelt werden. Es wurde zunächst konstatiert, dass der Verlauf des Abfalles wie bei allen anderen Typen von temporärer Aktivität durch jedes bekannte Agens nicht verändert wird. Derselbe wird nicht beeinflusst durch Glühen und durch chemische Mittel, und das dafür verantwortliche Material kann in Säuren gelöst und durch Verdampfen der Lösung wieder erhalten werden, ohne dass dadurch die Aktivität beeinträchtigt würde. Der folgende Versuch zeigt, dass die Aktivität in Lösungen wie im festen Zustande in der gleichen Weise abfällt. Der Rest der Lösung, die zur Bestimmung der Abfallkurven des *ThX* (Fig. 2) gedient hatte, wurde stehen gelassen, und nach Verlauf von zwölf Tagen wurde ein zweites Viertel zur Trockne verdampft und geglüht, und seine Aktivität wurde mit der des ersten Teiles verglichen, der seit der Verdampfung in der ursprünglichen Platinschale belassen worden war.

Die Aktivität der beiden auf diese Weise verglichenen Proben war dieselbe. Dies zeigt, dass die beiden Fraktionen trotz der sehr verschiedenen Bedingungen in demselben Tempo an Aktivität verloren hatten. Nach 14 Tagen wurde ein drittes Viertel verdampft, und die nunmehr kleine Aktivität war von der der zuerst verdampften Fraktion nicht unterscheidbar. Die Wiederauflösung der Niederschläge nach Verlust der Aktivität trägt keineswegs zur Regenerierung bei. Die Aktivität des *ThX* nimmt somit mit einer von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Moleküls unabhängigen Geschwindigkeit ab.

Demgemäss liefert der Verlauf der Wiedererlangung der Aktivität von Thoriumverbindungen unter verschiedenen Bedingungen ein direktes Mass der Geschwindigkeit der Bildung von *ThX* unter den entsprechenden Bedingungen. Die folgenden Versuche wurden ausgeführt.

Ein Teil von frisch von *ThX* befreitem Thoriumhydroxyd wurde in ein Vakuum eingeschlossen, das mit einer guten Töplerpumpe erzeugt wurde; der andere Teil wurde der Luft ausgesetzt. Als die Proben zwölf Tage später verglichen wurden, konnte sowohl hinsichtlich ihrer Radioaktivität wie ihres Emanationsvermögens kein Unterschied beobachtet werden.

Hosted by Google

Beim nächsten Versuch wurde eine gegebene von *ThX* befreite Menge Thoriumhydroxyd in zwei gleiche Teile geteilt; ein Teil wurde in einer Platinschale 20 Stunden lang der Hitze eines Bunsenbrenners ausgesetzt und dann mit dem anderen verglichen. Es wurde kein Unterschied hinsichtlich der Aktivität beobachtet. Bei einem zweiten Versuch wurde die eine Hälfte 20 Minuten lang im Gebläse erhitzt und dann mit der anderen Probe mit demselben Ergebnis verglichen. Der Temperaturunterschied und die Überführung von Thoriumhydroxyd in Oxyd übten somit keinen Einfluss auf die Aktivität aus.

Einige Versuche, die darauf gerichtet waren, in möglichst drastischer Weise die Wirkung des chemischen Zustandes des Moleküls auf die Geschwindigkeit der Bildung von *ThX* zu ermitteln, ergaben allerdings kleine Unterschiede; aber sie sind fast sicher auf einen anderen Umstand zurückzuführen.

Es wird später gezeigt werden (Abschnitt 9), dass etwa 21°/₀ der normalen Aktivität des Thoriumoxyds unter den gewöhnlichen Bedingungen auf eine sekundäre Aktivität kommen, die auf die Masse des Materials ausgeübt wird. Dieser Teil ist natürlich variabel, und der Aggregatzustand u. s. w. werden den Wert dieses Anteils beeinflussen, da die sekundäre Aktivität sich auf die Gesamtmenge der gegebenen Substanz erstreckt. Der Einfluss der im Thorium erregten Radioaktivität erschwert eine sichere Beantwortung der Frage, und aus diesem Grunde ist der Schluss, dass die Geschwindigkeit der Bildung des *ThX* von dem molekularen Zustande unabhängig ist, nicht bindend. Der folgende Versuch macht dies jedoch ausserordentlich wahrscheinlich.

Eine gegebene Menge von Thoriumnitrat der Handelsware wurde durch Behandeln mit Schwefelsäure in einem Platintiegel und Erhitzen zur Weissglut in Oxyd übergeführt. Das so entemanierte Oxyd wurde auf eine Platte ausgebreitet, und es wurde während der ersten Woche nach der Herstellung nach jeder Veränderung der Radioaktivität mit der Zeit, die unter diesen Bedingungen sicherlich beobachtet werden konnte, gefahndet. Es wurde jedoch keine beobachtet, woraus folgt, dass, wenn die Bildungsgeschwindigkeit des *ThX* im Thoriumnitrat verschieden ist von der im Oxyd, der Gleichgewichtspunkt, bei welchem die Abnahme und die Zunahme der Aktivität sich gegenseitig aufheben, dennoch verschoben wird. Daher hätte eine logarithmische Zunahme oder Abnahme vom alten bis zum neuen Wert stattfinden sollen. Da jedoch die Radioaktivität konstant blieb, erscheint es sehr wahrscheinlich, dass die damit verbundenen Veränderungen vom molekularen Zustande unabhängig sind.

Hosted by Google

Man sieht, dass hier die Annahme gemacht ist, dass der Anteil erregter Radioaktivität in den beiden Verbindungen gleich ist; aus diesem Anlass wurden Präparate gewählt, die nur kleines Emanationsvermögen besitzen (vergl. Abschnitt 9, letzter Paragraph).

Uranium stellt einen viel einfacheren Fall von Radioaktivität dar als Thorium, weil die Erscheinungen der erregten Aktivität und des Emanationsvermögens nicht ins Spiel kommen. Die Trennung des *UrX* und die Zunahme der Aktivität des Uraniums mit der Zeit scheinen jedoch den Vorgängen beim Thorium analog zu sein; der Verlauf der Wiedererlangung und der Abnahme der Uraniumaktivität werden gegenwärtig untersucht, und es ist beabsichtigt, den Einfluss äusserer Bedingungen auf die Veränderung der Geschwindigkeit im Falle des Uraniums ausführlicher zu untersuchen, da hier keine sekundären Vorgänge vorliegen.

8. Die Ursache und die Natur der Radioaktivität.

Die voraufgehenden Schlüsse lassen mit Bezug auf die Radioaktivität eine erhebliche Verallgemeinerung zu. Energetische Betrachtungen fordern, dass die Intensität der Strahlung von irgend einer Quelle mit der Zeit abnehmen sollte, wenn nicht ein konstanter Vorrat von Energie zum Ersatz der vorlorenen vorhanden wäre. Die Auffassung hat sich in allen Fällen der bekannten Typen von Radioaktivität bewährt, mit Ausnahme der von Natur aus radioaktiven Elemente, beispielsweise auch der am besten untersuchten Fälle: Thorium, Uran und Radium. Später wird gezeigt werden, dass die Radioaktivität der von Thoriumverbindungen ausgesandten Emanation unter allen Umständen mit der Zeit geometrisch abfällt und durch die kräftigste chemische und physikalische Behandlung nicht beeinflusst wird. Durch den Einen[1]) von uns ist gezeigt worden, dass dies ebenfalls für die erregte Radioaktivität zutrifft, die von der Thoriumemanation bewirkt wird. Dieselbe fällt an dem Drahte, worauf sie ursprünglich niedergeschlagen worden ist, oder in der Lösung von Salpeter- oder Salzsäure mit derselben Geschwindigkeit ab. Die „erregte" Radioaktivität, die durch die Radiumemanation hervorgebracht wird, erscheint analog. Alle diese Fälle genügen energetischen Betrachtungen. Jedoch im Falle der drei natürlich vorkommenden radioaktiven Elemente muss naturgemäss ein kontinuierlicher Ersatz der abgegebenen Energie stattfinden, und es ist bisher keine zufriedenstellende Erklärung gegeben worden.

Die Natur des Vorganges wird im Lichte der vorausgeschickten

[1]) Philos. Mag. 1900, 161.

Befunde klar. Der stoffliche Bestandteil, der für die Radioaktivität verantwortlich zu machen ist, verhält sich, wenn er vom Thorium, das denselben erzeugt, getrennt ist, in derselben Weise wie die anderen erwähnten Typen von Radioaktivität. Seine Aktivität fällt mit der Zeit geometrisch ab, und die Geschwindigkeit der Abnahme ist unabhängig vom molekularen Zustande. Die normale Radioaktivität wird indessen durch einen chemischen Vorgang, bei dem neuer radioaktiver Stoff mit einer ebenfalls von den Bedingungen unabhängigen Geschwindigkeit entsteht, auf einem konstanten Werte erhalten. Die zur Unterhaltung der Strahlung erforderliche Energie wird nicht ausser Betracht gelassen, wenn angenommen wird, dass die Energie des Systems nach Aussendung von Strahlen kleiner ist als vordem.

Die Arbeiten von Crookes und Becquerel über die Trennung von *UrX* und die Zunahme der Aktivität des Urans mit der Zeit machen es ausserordentlich wahrscheinlich, dass die gleiche Erklärung auch für dieses Element zutrifft. Die Arbeit von Mr. und Mme. Curie, die Entdecker des Radiums, weist darauf hin, dass dieser Stoff leicht eine zeitliche Abnahme seiner Aktivität durch chemische Behandlung erfährt, und dass der normale Wert nach Ablauf einer gewissen Zeit wieder erlangt wird; auch dies kann auf Grund der neuen Ansicht verstanden werden. Alle bekannten Typen von Radioaktivität können somit unter dieselbe Kategorie gebracht werden.

9. Die Anfänge der Abfalls- und der Wiedererlangungskurven.

Die Kurven für den Verlauf der Zunahme und der Abnahme der Aktivität von Thorium und *ThX* mit der Zeit lieferten die Erklärung dafür, dass die Radioaktivität des Thoriums durch die Bildung von *ThX* auf einer konstanten Geschwindigkeit erhalten wurde. Ehe dies jedoch als streng begründet angesehen werden kann, sind noch zwei weitere Punkte aufzuklären. 1. Was bedeuten die Anfänge der Kurven? Die Zunahmekurve fällt, ehe sie aufsteigt, und die Abfallskurve steigt an, ehe sie abfällt. 2. Weshalb wird Thorium durch die Entfernung von *ThX* nicht vollständig inaktiv gemacht? Ein erheblicher Teil der ursprünglichen Radioaktivität wird durch die Entfernung von *ThX* nicht beeinflusst.

Die Betrachtung der Kurven (Fig. 2) zeigt, dass in jedem Falle wahrscheinlich eine doppelte Wirkung im Spiele ist. Man kann annehmen, dass die normale Ab- und Zunahme stattfinden, dass aber die Verhältnisse durch eine gleichzeitige Erhöhung und Verkleinerung aus anderen Gründen verdeckt werden. Nach der Kenntnis der Thorium-

Hosted by Google

radioaktivität wurde vermutet, dass eine ähnliche Wirkung stattfinden möchte wie die, welche die Emanation von erregender Radioaktivität auf inaktive Stoffe der Umgebung ausübt. Später wird gezeigt werden, dass *ThX* und nicht Thorium die Ursache des Emanationsvermögens von Thoriumverbindungen ist. Nach dieser Ansicht könnte die rückständige Aktivität des Thoriums ganz oder teilweise aus einer sekundären oder erregten Radioaktivität bestehen, die infolge der Berührung der ganzen Masse der Thoriumverbindung mit dem *ThX* entsteht. Der Abfall in der Zunahmekurve beruht hiernach auf dem Abfall dieser erregten Radioaktivität, die gleichzeitig erfolgt und zunächst die Wirkung der Regeneration des *ThX* umkehrt. Der Anstieg der Abfallkurven würde von der Steigerung infolge der aktivierenden Wirkung des *ThX* auf den Stoff, mit dem ersteres verbunden ist, herrühren, und zwar wäre die Zunahme infolge dieser Wirkung grösser als die Abnahme infolge der Abnahme der Aktivität des *ThX*. Diese Hypothese kann leicht der experimentellen Prüfung unterworfen werden. Wird das *ThX* vom Thorium unmittelbar nach seiner Bildung über eine hinreichende Periode entfernt, so wird ersteres verhindert, auf letzteres aktivierend zu wirken, und die schon erregte Aktivität wird von selbst abnehmen. Daher wurde folgender Versuch ausgeführt. Eine gegebene Menge Nitrat wurde auf die gewöhnliche Weise als Hydroxyd gefällt, um das *ThX* zu entfernen, der Niederschlag wurde in Salpetersäure wieder aufgelöst und nach einem gewissen Zeitraum wiederum gefällt. Von Zeit zu Zeit wurde ein Teil des Hydroxyds entnommen und auf seine Radioaktivität untersucht. Auf diesem Wege wurde das Thorium im ganzen 23 mal innerhalb 9 Tagen gefällt und die Radioaktivität auf ein konstantes Minimum erniedrigt. Die folgende Tabelle enthält die Resultate:

	Aktivität des Hydroxyds
Nach der ersten Fällung	46%
nach der Fällung in drei Intervallen von 24 Stunden	39%
nach drei weiteren Intervallen von 24 Stunden	22%
nach drei weiteren Intervallen von 8 Stunden	24%
nach sechs weiteren Intervallen von 4 Stunden	25%

Das so erreichte konstante Minimum — bei etwa 25% der ursprünglichen Aktivität — ist somit etwa 21% niedriger als die bei zwei aufeinander folgenden Fällungen ohne Zwischenraum erhaltene Aktivität, wobei, wie gezeigt worden ist, das ganze durch den Prozess abscheidbare *ThX* entfernt wird. Darauf wurde die Geschwindigkeit der Zunahme des 23 mal gefällten Hydroxyds gemessen (Fig. 4). Man wird erkennen, dass dieselbe ganz normal ist, und dass der charakteristische Abfall der gewöhnlichen Kurven vollständig fehlt. Sie ist in

Hosted by Google

der That fast identisch mit der gewöhnlichen Kurve (Fig. 2), die bei der Verlängerung der Kurve nach rückwärts bis zur Vertikalaxe erhalten wird; es ist somit kein Zweifel, dass es sich um eine rückständige Aktivität des Thoriums handelt, die anscheinend nicht mit dem *ThX* in Zusammenhang steht, und die ungefähr den vierten Teil der gesamten Aktivität ausmacht.

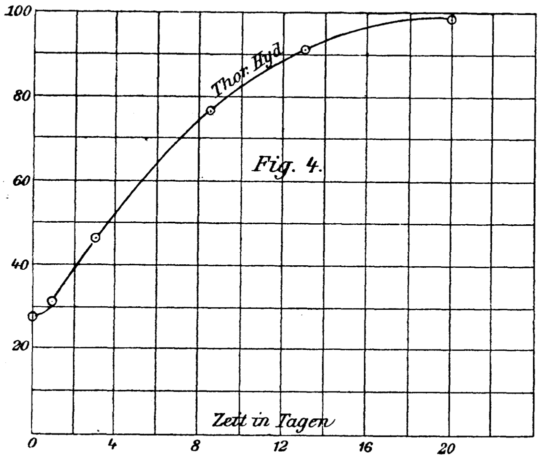


Fig. 4.

Von einigen der bei diesem Versuch nach verschiedenen Intervallen getrennten Fraktionen wurden für die ersten Tage die Abfallkurven bestimmt. Alle zeigten die anfängliche Steigerung um etwa 15 % nach 18 Stunden und dann eine normale Abnahme auf Null. Somit ist die Annahme bewiesen, dass die anfänglichen Unregelmässigkeiten durch die sekundäre Radioaktivität bewirkt wird, die durch die Einwirkung des *ThX* auf den umgebenden Stoff erregt werden. Durch geeignete Wahl der Bedingungen kann erreicht werden, dass die Zunahmekurve normal von einem konstanten Minimum aus verläuft, und es kann gezeigt werden, dass die Abnahmekurve aus zwei Kurven besteht, von denen die erste die Geschwindigkeit der Entstehung von erregter Radioaktivität und die zweite die Geschwindigkeit des Abfalls der gesamten Aktivität darstellt.

Bislang ist nicht darüber entschieden, ob die erregte Radioaktivität, die ungefähr 21 % der Gesamtaktivität ausmacht, von gleichem oder verschiedenem Charakter wie die durch die Thoriumemanation bewirkte ist. Alles, was vorausgesetzt wurde, ist, dass sie demselben allgemeinen Gesetz folgen sollte, nämlich, dass die Wirkung mit der Dauer der Einwirkung zu-, resp. abnimmt, wenn die Wirkung unterbrochen wird. Wird der Verlauf der erregten Aktivität aus den angegebenen Kurven (Fig. 5) abgeleitet, so wird man finden, dass derselbe mit dem der gewöhnlichen erregten Aktivität übereinstimmt, und dass diese in etwa 12 Stunden auf den halben Wert ansteigt. Die Kurve 1 ist die beobachtete Abfallkurve für *ThX*, Kurve 2 ist die theoretische, welche unter der Annahme konstruiert ist, dass die Aktivität geometrisch mit der Zeit

und innerhalb von vier Tagen auf den halben Wert fällt. Die Kurve 3 ist durch Aufzeichnen der Unterschiede zwischen diesen gebildet und stellt daher die Kurve der erregten Aktivität dar. Die vierte Kurve ist die aus den Versuchen über die Zunahme der von der Thoriumemanation erregten Aktivität erhaltene Kurve, wenn die erregende Ursache konstant ist. Indessen ist die erregende Ursache (*ThX*) im vorliegenden Falle nicht konstant, sondern sie sinkt innerhalb von vier Tagen auf den halben Wert; dementsprechend fällt die Kurve der Unterschiede zunächst fast mit der anderen zusammen, entfernt sich mit der Zeit davon und fällt schliesslich auf Null. Es besteht somit kein Grund zu zweifeln, dass die Wirkung die gleiche ist wie die durch die Thoriumemanation hervorgebrachte, die ihrerseits eine sekundäre Wirkung des *ThX* ist.

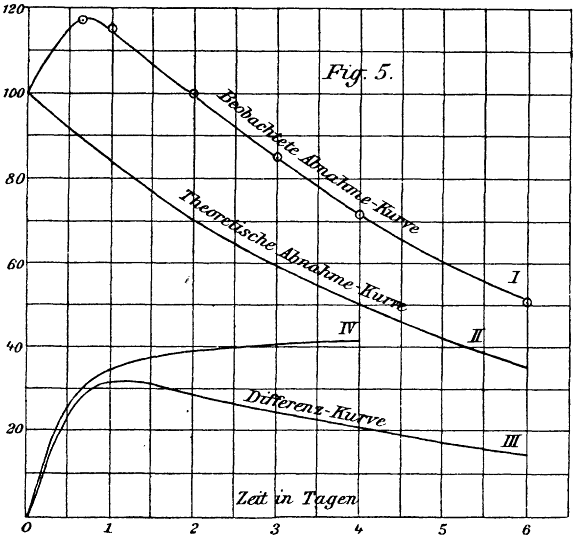


Fig. 5.

Die Kurve 3 in Fig. 2 stellt eine ähnliche Differenzkurve für die Abnahme der errregten Aktivität, welche nach der Zunahmekurve gezeichnet ist, dar.

Da diese Wirkung der erregten Aktivität durch die Emanation bedingt ist, schien es angemessen, zu vermuten, dass dieselbe umso grösser sein wird, je weniger leicht die Emanation im radioaktiven Zustand entweicht, und daher, dass entemanierte Verbindungen einen grösseren Bruchteil erregter Radioaktivität besitzen als solche mit hohem Emanationsvermögens. Diese Schlussfolgerung wurde geprüft, indem ein Präparat von Thoriumkarbonat mit einem fünfmal so hohen Emanations-

Hosted by Google

vermögen wie die gewöhnliche Thorerde, in Oxyd übergeführt und durch heftiges Glühen entemaniert wurde. Die Energie, die vorher in Form von Emanation entwich, wird nunmehr bis auf wenige Prozente am Entweichen verhindert. Die Radioaktivität des so hergestellten Oxyds wuchs in den ersten Tagen um etwa 30 % ihres ursprünglichen Betrages. Somit scheinen Gründe für die Ansicht vorhanden zu sein, dass die erregte Radioaktivität bei einer Thoriumverbindung, die kein Emanationsvermögen besitzt, einen grösseren Anteil ausmachen wird als in einer Verbindung von grossem Emanationsvermögen.

Eine weitere Bestätigung dieser Ansicht ist durch die Natur der Strahlen, die von diesen beiden Klassen von Verbindungen ausgesandt werden, zu erlangen (Abschnitt 11).

10. Die nicht trennbare Radioaktivität des Thoriums.

Bisher ist es noch nicht möglich gewesen, durch irgend ein Mittel Thorium von der rückständigen Aktivität zu befreien, und dieser Teil der Radioaktivität des Thoriums bleibt in dem betreffenden Schema noch auszufüllen. Sieht man von der Annahme ab, dass dies eine getrennte Erscheinung ist, die nicht mit dem Hauptteil der Aktivität in Zusammenhang steht, so können zwei Hypothesen aufgestellt werden, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind, und die in Übereinstimmung mit den erörterten Ansichten über die Radioaktivität den Bestand dieses Teils erklären. Die erste Annahme wäre die, dass es eine zweite Art von erregter Aktivität giebt, die von *ThX* hervorgebracht wird, die der bekannten ähnlich ist, aber mit sehr kleiner Geschwindigkeit abnimmt; diese Annahme würde die Existenz der nicht trennbaren Aktivität erklären. Wenn dies zutrifft, so wird es nicht möglich sein, Thorium durch chemische Mittel von dieser Aktivität zu befreien, aber die fortgesetzte Entfernung von *ThX* über eine sehr lange Zeit würde wie im obigen Falle den freiwilligen Abfall bewirken.

Wenn hingegen bei der Veränderung, bei welcher *ThX* entsteht, gleichzeitig eine zweite Stoffart entsteht, d. h. wenn der Vorgang eine Art Zersetzung und nicht eine Polymerisation ist, dann würde die zweite Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach auch radioaktiv sein und die rückständige Aktivität verursachen. Nach dieser Auffassung müsste der zweite Stoff ebenfalls durch chemische Hilfsmittel trennbar sein, obgleich nach dem Fehlschlagen der schon versuchten Methoden feststeht, dass derselbe vielmehr dem Thorium ähnelt als das *ThX*. Aber bis er vom Thorium, welches ihn regeneriert, getrennt wird, wird seine Aktivität nicht freiwillig abnehmen. Was schon für *ThX* als zutreffend erwiesen

Hosted by Google

worden ist, wird auch für den zweiten Bestandteil bestätigt werden, wenn man Methoden kennt, um ihn vom Thorium zu trennen.

Wie gezeigt worden ist[1]), kommt dem Uran auch eine nicht trennbare Radioaktivität zu, welche derjenigen des Thoriums ausserordentlich ähnlich ist. Welche Ansicht man auch mit Bezug auf die eine annimmt, so wird sie sehr wahrscheinlich auch für die andere zutreffen. Diese Betrachtung verleiht der zweiten Hypothese, dass die rückständige Aktivität von einem zweiten Stoff verursacht wird, der einem anderen Typus als Thorium angehört, gegenüber der anderen mehr Wahrscheinlichkeit.

11. Die Natur der Strahlen des Thoriums und des ThX.

Aus der erörterten Ansicht über Radioaktivität ergiebt sich mit Notwendigkeit, dass die gesamte Radioaktivität des Thoriums weder im Charakter noch dem Betrage nach durch chemische Behandlung geändert wird. Hinsichtlich des letzteren, des Betrages der Aktivität, ist gesagt worden, dass die Intensität der ausgesandten Strahlen allein kein Mass der Aktivität abgiebt. Die Absorption in der Masse des Materials muss auch in Betracht gezogen werden. Die Strahlen des Thoriumoxyds gehen von einem sehr dichten Pulver aus, diejenigen des *ThX* haben andererseits nur eine sehr dünne Schicht von Material zu durchdringen. Die Schwierigkeit kann in gewissem Betrage dadurch beseitigt werden, dass zum Vergleich die Radioaktivität einer dünnen Schicht eines löslichen Thoriumsalzes herangezogen wird, die man durch Verdampfen einer Lösung zur Trockne über einer grossen Metallplatte gewinnt. Auf diese Weise verglichen, ähnelt die Radioaktivität des zunächst getrennten *ThX* fast genau derjenigen des Nitrats, aus dem es gewonnen wird, während das Hydroxyd etwa $^2/_5$ dieses Betrages zurückbehält. Die gesamte Aktivität der Produkte ist somit grösser als die des ursprünglichen Salzes; aber dies ist zu erwarten, denn es ist sicher, dass durch das Nitrat eine reichlichere Absorption stattfindet als durch die Produkte, in die es zerlegt wird.

Ähnliche Schwierigkeiten begegnen der Beantwortung der anderen Frage, ob die Natur der Strahlen durch chemische Eingriffe beeinträchtigt wird; denn es ist experimentell festgestellt worden, dass das Durchdringungsvermögen dieser Strahlen mit der Dicke der Schicht des durchsetzten Materials abnimmt. Der Charakter der Strahlen des *ThX* und des Thoriums ist jedoch nach der Methode des Durchdringungsvermögens

[1]) Soddy, loc. cit.

Hosted by Google

verglichen worden. Eine grosse Reihe von Vergleichen rechtfertigt die Ansicht, dass der Charakter der Thoriumradioaktivität durch chemische Mittel und durch die Trennung des *ThX* nicht verändert wird, obgleich die verschiedenen Arten unter den getrennten Produkten verschieden verteilt sind.

Die Bestimmung des Bruchteils der durch ein magnetisches Feld ablenkbaren Strahlen des Thoriums und *ThX* wirft neues Licht auf jene Frage. Das allgemeine Ergebnis ist, dass *ThX* sowohl ablenkbare wie nicht ablenkbare Strahlen aussendet, und dasselbe gilt für die durch *ThX* erregte Aktivität. Bei dem Versuch indessen, bei welchem die erregte Strahlung durch Entfernen des *ThX* unmittelbar nach der Bildung zum freiwilligen Verschwinden gebracht wurde, erwies sich die nach 23 Fällungen erhaltene Thoriumverbindung ganz frei von ablenkbarer Strahlung. Dies ist eine der überraschendsten Ähnlichkeiten zwischen den nicht trennbaren Aktivitäten des Urans und Thoriums und rechtfertigt die Frage, ob die primäre Strahlung des *ThX* nicht vollständig — wie die des *UrX* — aus Kathodenstrahlen besteht. Es giebt jedoch kein Mittel, diesen Punkt zu entscheiden infolge der sekundären Strahlung, welche immer die primäre Strahlung des *ThX* begleitet, und welche selbst beide Arten von Strahlen enthält.

Schliesslich ist zu erwähnen, dass der Anteil der ablenkbaren und nicht ablenkbaren Strahlen für verschiedene Verbindungen des Thoriums verschieden ist. Das Nitrat und geglühtes Oxyd, Verbindungen, die kaum irgend welches Emanationsvermögen besitzen, haben einen grösseren Prozentsatz ablenkbarer Strahlen als Verbindungen mit grossem Emanationsvermögen. Dies bildet einen indirekten Beweis für die Richtigkeit der schon erwähnten Auffassung (Abschnitt 9), dass sich der Anteil erregter Radioaktivität einer Verbindung erhöht, wenn das Entweichen der Emanation verhindert wird.

12. Zusammenstellung der Resultate.

Die vorausgeschickten experimentellen Ergebnisse sollen noch kurz zusammengefasst werden. Der grössere Teil der Radioaktivität des Thoriums — gewöhnlich 54 % — rührt von einer Verbindung *ThX* her, die von einem anderen Charakter als Thorium ist und bestimmte chemische Eigenschaften besitzt; diese Verbindung ist zeitlich radioaktiv, und ihre Radioaktivität fällt etwa innerhalb von vier Tagen auf den halben Wert. Die konstante Radioaktivität des Thoriums wird durch die Bildung dieses Materials mit einer konstanten Geschwindigkeit unterhalten. Sowohl die Bildungsgeschwindigkeit des neuen Materials, wie

der zeitliche Verlauf der Abnahme seiner Aktivität scheinen vom physikalischen und chemischen Zustand des Systems unabhängig zu sein.

Das *ThX* besitzt die weitere Eigenschaft, auf das umgebende Material radioaktivierend zu wirken, ungefähr 21 % der gesamten Aktivität sind unter gewöhnlichen Bedingungen auf diese Quelle zurückzuführen. Der zeitliche Verlauf derselben und andere Betrachtungen machen die Annahme wahrscheinlich, dass diese Aktivität dieselbe ist wie die durch Thoriumemanation erregte Radioaktivität, die ihrerseits durch *ThX* hervorgebracht wird. Es ist bewiesen, dass die Energie der Emanation das Verhältnis der erregten Radioaktivität in der Verbindung erhöht, wenn durch irgend ein Mittel das Entweichen derselben im radioaktiven Zustande verhindert wird.

Thorium kann durch geeignete Mittel sowohl vom *ThX* wie von der erregten Radioaktivität, welche durch das letztere hervorgebracht wird, befreit werden und besitzt dann eine Aktivität, die ungefähr 25 % der ursprünglichen beträgt; unter diesen Betrag ist sie noch nicht herabgedrückt worden. Die rückständige Strahlung besteht ausschliesslich aus Strahlen, die durch ein magnetisches Feld nicht ablenkbar sind, während die beiden anderen Anteile sowohl ablenkbare wie nicht ablenkbare Strahlen enthalten. Wahrscheinlich ist diese rückständige Aktivität durch eine zweite, nicht thoriumartige Verbindung bedingt, die bei derselben Umsetzung wie *ThX* entsteht. Dementsprechend sollte es möglich sein, dieselbe durch chemische Hilfsmittel zu trennen.

13. Allgemeine theoretische Betrachtungen.

Vor der theoretischen Interpretation der experimentellen Ergebnisse muss zunächst die allgemein angenommene Ansicht über die Natur der Radioaktivität näher beleuchtet werden. Es ist sicher begründet, dass diese Eigenschaft eine Funktion des Atoms und nicht eine solche des Moleküls ist. Uran und Thorium als die am genauesten bekannten Fälle besitzen jene Eigenschaft ganz unabhängig vom molekularen Zustande, das erstere auch im elementaren Zustande. Soweit sich die Radioaktivität verschiedener Verbindungen von verschiedener Dichte und verschiedenem Grade der Verteilung miteinander vergleichen lässt, scheint die Strahlung nur von der Menge des vorhandenen aktiven Elements abzuhängen. Sie ist ganz unabhängig von der Quelle, aus der das Element stammt, oder von dem Reinigungsprozess, welchem es unterworfen worden ist, vorausgesetzt, dass eine für die Erreichung des Gleichgewichtspunktes hinlängliche Zeit verstreicht. Die Zurückführung dieser Erscheinung auf die Gegenwart von Verunreinigungen, die mit

den radioaktiven Elementen verbunden wären, ist unmöglich, selbst wenn irgend ein Vorteil aus der Annahme abgeleitet werden könnte. Denn diese Verunreinigungen müssen notwendigerweise in verschiedenen von den allerverschiedensten Quellen stammenden Präparaten immer in demselben Betrage vorhanden sein, und weiterhin müssen sie nach den sorgfältigsten Reinigungsprozessen in unverändertem Betrage vorhanden sein. Dies steht in Widerspruch zu der angenommenen Bedeutung des Begriffes „Verunreinigung".

Die hervorragendsten Bearbeiter dieses Gegenstandes vertreten alle die Ansicht, dass die Radioaktivität ein Atomphänomen ist. Mr. und Mme. Curie, die Vorkämpfer auf dem chemischen Gebiete dieser Wissenschaft haben neuerdings[1]) ihre Ansichten bekannt gegeben. Sie geben an, dass diese Idee ihrer ganzen Arbeit von Anfang an zu Grunde lag, und dass sie ihre Untersuchungsmethode bestimmte.

Becquerel, der originelle Entdecker dieser Eigenschaft am Uran, weist in seiner Mitteilung über die Wiedererlangung der Aktivität desselben Elements, nachdem der aktive Bestandteil durch chemische Behandlung entfernt worden ist, auf die Thatsache hin, dass Uran Kathodenstrahlen aussendet. Diese sind nach der Hypothese von Sir William Crookes und Prof. J. J. Thomson materielle Teilchen, von dem tausendsten Teil der Grösse des Wasserstoffatoms.

Da also Radioaktivität ein Atomphänomen und gleichzeitig von chemischen Veränderungen begleitet ist, bei welchen neue Arten von Stoffen entstehen, so müssen diese Veränderungen innerhalb der Atome erfolgen, und die radioaktiven Elemente müssen freiwillige Umwandlungen erfahren. Die bisherigen Erfahrungen, die zeigen, dass die Geschwindigkeit dieser Reaktion von äusseren Bedingungen nicht beeinflusst wird, lässt erkennen, dass die fraglichen Veränderungen von verschiedenem Charakter sind wie irgend welche, mit denen sich die Chemie vorher beschäftigt hat. Es scheint, dass es sich um Erscheinungen ausserhalb der Sphäre bekannter atomistischer Kräfte handelt. Die Radioaktivität kann daher als eine Äusserung von chemischer Veränderung von Teilchen angesehen werden, die unterhalb der Grenze der Atome stehen.

Die durch die Radioaktivität zur Wahrnehmung gebrachten Veränderungen sind, obgleich sie unwiderlegbar materieller und chemischer Natur sind, von verschiedener Grössenordnung wie irgend welche, mit denen sich die Chemie vorher beschäftigt hat.

---

[1]) Compt. rend. **134,** 85 (1902).

Hosted by Google

Die Bildung des neuen Stoffs, die mit dem Elektrometer oder auf Grund der Eigenschaft der Radioaktivität nach einigen Stunden oder sogar nach Minuten erkannt werden kann, mag begreiflicherweise geologische Zeiträume erfordern, um zu Mengen zu führen, die mit der Wage erkennbar sind. Indessen sind die deutlich entwickelten chemischen Eigenschaften sowohl des *ThX* wie des *UrX* nicht in Übereinstimmung mit der Ansicht, dass die thatsächlich in Betracht kommenden Mengen von dieser Ordnung der Kleinheit sind. Andererseits bildet das Vorkommen radioaktiver Elemente in der Erdkruste überhaupt *a priori* ein Argument gegen die Annahme, dass der Betrag der Umsetzung irgend ein anderer als ein kleiner sei.

Die Radioaktivität besitzt somit als eine neue materielle, der exakten quantitativen Messung zugängliche Eigenschaft ein besonderes Interesse, abgesehen von den speziellen Eigenschaften und Wirkungen, welche die Strahlungen selbst ausüben. Mme. Curie, welche aus der Pechblende eine neue Substanz, das Radium, isolierte, das ausgesprochene chemische Eigenschaften und charakteristische Spektrallinien besitzt, benutzte die Eigenschaft als Hilfsmittel der chemischen Analyse. Eine genaue Parallele findet sich in Bunsens Entdeckung und Trennung von Cäsium und Rubidium mit Hilfe der Spektralanalyse.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Radioaktivität dazu herangezogen werden kann, chemische Veränderungen von Stoffen zu verfolgen. Die stofflichen Eigenschaften, die die notwendigen Bedingungen für das Studium chemischer Umsetzung ohne weitere Störung des reagierenden Systems erfüllen, sind nicht zahlreich. Die Hoffnung erscheint nicht unvernünftig, dass die Radioaktivität, als eine derartige Eigenschaft, im Lichte der voraufgeschickten Resultate ein Mittel zum Studium von Vorgängen innerhalb des Atoms liefert, in der gleichen Weise wie die Drehung der Ebene des polarisierten Lichts, und andere Eigenschaften in der Chemie herangezogen worden sind zur Verfolgung des Verlaufs molekularer Veränderung.

Macdonald Physics Building,
Macdonald Chemistry and Mining Building,
Mc Gill University, Montreal.

Hosted by Google

Nachtrag zu meiner Abhandlung:

Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten.

Von

Alexander Findlay.

Vor kurzer Zeit habe ich in einer vorläufigen Mitteilung (diese Zeitschrift **41,** 28. 1902) gezeigt, dass zwischen den Löslichkeitskurven zweier Stoffe die Beziehung besteht:

$$T_1/T_1' = T_2/T_2' + c(t' - t), \qquad (1)$$

wo T_1/T_1', bezw. T_2/T_2' das Verhältnis der absoluten Temperaturen, bei welchen beide Substanzen gleiche Löslichkeit besitzen, und c eine Konstante bedeutet. Diese Gleichung ist derjenigen von Ramsay und Young (Phil. Mag. **21,** 33. 1886) für die Dampfdrucke zweier Stoffe ganz analog. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Werten der Löslichkeit schien nun auf eine allgemeinere physikalische Eigenschaft zu deuten, die sich sowohl in der Dampfform wie auch im Zustande der Lösung geltend machte. Eine weitere Überlegung aber liess dies wegen des grossen Unterschieds zwischen den beiden Arten von Kurven als sehr unwahrscheinlich, wenn nicht geradezu als unmöglich erscheinen. Denn die Dampfdruckkurve steigt kontinuierlich an, während die Löslichkeitskurven nicht nur Maxima und Minima zeigen, sondern auch sogar rückläufig sein können. Dieses Verhalten aber wird in der oben angegebenen Gleichung nicht berücksichtigt. Dadurch wurde es sehr zweifelhaft, dass diese Gleichung, wenigstens bei den Löslichkeitskurven, der Ausdruck einer allgemeinen physikalischen Eigenschaft sein könnte. Dieser Zweifel nun wurde durch die folgende Betrachtung, auf die ich zuerst von Herrn Professor Larmor aufmerksam gemacht wurde, bestätigt. Wie schon in der ersten Mitteilung gezeigt wurde, lässt sich

Hosted by Google

die Gleichung für zwei beliebige Stoffe 1 und 2 schreiben:

$$T_1 / T_2 = a + b\,T_2.$$

Für die Substanzen 2 und 3 haben wir ferner:

$$T_2 / T_3 = a' + b'\,T_2,$$

woraus durch Multiplikation folgt:

$$T_1 / T_3 = (a + b\,T_2)(a' + b'\,T_2) = a a' + (a b' + a' b)\,T_2 + b b'\,T_2^2$$
$$= \alpha + \beta\,T_2 + \gamma\,T_2^2. \qquad (2)$$

Die Gleichung (2) ist aber von (1) verschieden, da sie ein Glied in T^2 enthält: die erste Gleichung ist also frei von Widerspruch mit sich selbst nur solange das Glied γT^2 vernachlässigt werden kann, d. h. nur wenn b sehr klein gegen Eins ist. Die Gleichung (1) hat also nur eine beschränkte Gültigkeit. Bei den Dampfdrucken hat b immer einen sehr kleinen Wert, und die Ramsay und Youngsche Formel wird deshalb bis zu hohen Temperaturen hinauf seine Geltung noch beibehalten[1]).

Bei den Löslichkeitskurven, die ja in den meisten Fällen nur bis zu $100^0 = 373^0 A$ hinauf verlaufen, wird die Gleichung (1) auch noch anwendbar sein, besonders wenn man zwei ähnliche Kurven (in welchem Falle ja die Konstante sehr klein ausfallen wird) miteinander vergleicht. Trotz ihres empirischen Charakters wird also die obige Gleichung (1) einen nicht geringen praktischen Wert besitzen.

Was nun die praktische Anwendung der Gleichung zur Berechnung von unbekannten Löslichkeiten anbelangt, so mag hier auf einige Punkte noch besonders aufmerksam gemacht werden. In Fällen, wo ein Umwandlungspunkt auftritt (z. B. bei $Na_2SO_4.10\,H_2O$) wird ja natürlich dieser Punkt durch Anwendung der Gleichung (1) nicht zu Tage treten, sondern man würde die metastabile Verlängerung der Kurve erhalten. Man könnte aber die beiden Kurven für $Na_2SO_4.10\,H_2O$, resp. Na_2SO_4 miteinander vergleichen, und falls die eine bekannt wäre, würde man die andere inter-, bezw. extrapolieren können, ungeachtet der Thatsache, dass die eine Kurve steigt, die andere sinkt. Dies habe ich durch den Vergleich der Kurven für $CaCrO_4.{}^1/_2H_2O$, bezw. $Mg(JO_3)_2.10\,H_2O$ bewiesen. Ferner lässt sich die Gleichung (1) nicht ohne weiteres anwenden auf diejenigen Löslichkeitskurven, die einen rückläufigen Teil zeigen (z. B. Ferrichlorid, Chlorcalcium). Nur wenn man die ungefähre

[1]) Eine theoretische Besprechung der Ramsay und Youngschen Gleichung durch Prof. Everett, die ich im Manuskript durch die Freundlichkeit von Prof. Ramsay schon während der Abfassung dieser Notiz gesehen habe, soll demnächst in den Proceedings of the Royal Society erscheinen. Auf diese Abhandlung mag hier verwiesen werden.

Hosted by Google

Form der Löslichkeitskurve kennt, also nur wenn man weiss, dass die betreffende Kurve einen rückläufigen Teil besitzt, wird man durch einen Vergleich mit einer ähnlichen Kurve die unbekannte Kurve vervollständigen können. Dasselbe wird auch für diejenigen Kurven gelten, die ein Maximum, bezw. ein Minimum aufweisen.

Es mag noch erwähnt werden, dass die einfache Gleichung T/T' = konst. eine Eigenschaft der Parabel ausdrückt; das Glied bT kann also als Korrektionsglied angesehen werden. Es wird wohl deshalb am zweckmässigsten erscheinen, die oben angegebene Formel nur als eine mathematische für die Dampfdruckkurven und für viele Löslichkeitskurven geltende Beziehung anzusehen.

University College, London.

Hosted by Google

Referate.

1. Über das Hallphänomen und den Widerstand innerhalb und ausserhalb des Magnetfeldes bei Wismutkrystallen von E. van Everdingen (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 277—281. 1900). Es wurde die Abhängigkeit des Hallkoëffizienten R von der Stellung der krystallographischen Hauptaxe zu den Magnetkraftlinien konstatiert. Steht sie (in einem Feld von 5000 CGS-Einheiten) senkrecht zu den Kraftlinien, so hat R normale Werte und negatives Zeichen, steht sie dagegen parallel zu ihnen, so ist R negativ kleiner oder positiv. Verstärkung des Feldes verschiebt R stets nach der positiven Seite. Die Umkehrung des Zeichens ist in anderen Fällen bereits beobachtet worden, und zwar 1. an Nickel als Folge von Temperaturänderungen (Clough und Hall); 2. an Legierungen von Wismut mit 1—6% Zinn bei Veränderung des Magnetfeldes (Ettingshausen und Nernst); an unreinem Wismut (Beattie).

K. Drucker.

---

2. Die Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen für NO_3'- und SO_4''-Ionen von Hamburger (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 325—328. 1900). Rote Blutkörperchen sind sowohl für CO_2 als für CO_3'' permeabel, bringt man sie in mit ihnen isotonische Lösungen von $NaCl$ oder $NaNO_3$, so findet sich nach einiger Zeit (zumal beim Durchleiten von CO_2), Na_2CO_3 in der Lösung, die davon alkalische Reaktion erhält. Zugleich schwellen die Blutkörper an. Dies rührt daher, dass CO_3'' im Blutkörperchen durch Cl' oder NO_3' ersetzt wird, während das Metallion nicht durch die Membran geht. Da CO_3'' der doppelten Molzahl Cl' oder NO_3' äquivalent ist, so steigt innerhalb der Membran der Druck, und die Blutkörperchen schwellen an. Na_2SO_4, statt der anderen Salze angewendet, wird zwar auch alkalisch, jedoch schwellen die Blutkörperchen hier nicht an, da das Äquivalenzverhältnis $CO_3'':SO_4''=1:1$ ist. Verf. empfiehlt diese Erscheinung zur Prüfung der Membrandurchlässigkeit für beliebige Ionen.

K. Drucker.

---

3. Die Enantiotropie des Zinns VI. von E. Cohen (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 435—438. 1900). Vergl. **36**, 517. — **Eutektische Linien bei Systemen dreier Stoffe, von denen zwei optische Antipoden sind** von J. H. Adriani (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 438—442. 1900). Vergl. **36**, 168.

K. Drucker.

---

4. Über das Hallphänomen und den Widerstand innerhalb und ausserhalb des Magnetfeldes bei Wismutkrystallen (Fortsetzung) von E. van Everdingen (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 448—462. 1900). Verf. fasst die Resultate der Untersuchung folgendermassen zusammen:

Hosted by Google

In krystallinischem Wismut ist der Hallkoëffizient gross für eine Magnetkraft senkrecht zur Hauptaxe, sehr klein für eine Magnetkraft parallel zur Hauptaxe (von derselben Ordnung als bei anderen Metallen), während für eine beliebig gerichtete Magnetkraft der Koëffizient mit Hilfe eines Ellipsoides aus den beiden Hauptfällen abgeleitet werden kann. Ausserhalb des Magnetfeldes können die Widerstände in krystallinischem Wismut für alle Richtungen mit Hilfe eines Leitfähigkeitsrotationsellipsoides um die Hauptaxe (Axenverhältnis ca. 5 : 3) gefunden werden.

In einem parallel zur Hauptaxe gerichteten Magnetfelde tritt ein Rotationsellipsoid auf, in einem senkrecht zu ihr stehenden ein dreiaxiges Ellipsoid, in einem beliebigen Felde ebenfalls ein dreiaxiges Ellipsoid, dessen Axen durch Superposition der Änderung der Axen der Hauptfälle erhalten werden können.

Im allgemeinen werden im Magnetfelde die Widerstände eines Wismutplättchens in zwei zu einander senkrechten Richtungen in ungleichem Masse zunehmen; hieraus erklärt sich die Dissymmetrie des Hallphänomens.

K. Drucker.

---

5. **Genaue Isothermen. I. Messungen und Berechnungen betreffs der für das Volum des Quecksilbermeniskus bei Standardgasmanometern anzubringenden Korrektion** von J. C. Schalkwijk (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 462—477 und 512—519. 1900). Da das Schlussergebnis der vorliegenden Untersuchung auch für andere Fälle, in denen es sich um die genaue Feststellung von durch Quecksilber abgeschlossenen kleinen Gasvolumen handelt, von Interesse sein kann, so sei die vom Autor berechnete Tabelle hier mitgeteilt Aus ihr geht hervor, wie viel in jedem einzelnen Falle die Differenzen zwischen den wahren und den unter der Annahme der Kugelförmigkeit des Meniskus berechneten Werten beträgt. Die Zahlen drücken die „mittlere Höhe" f der Menisken aus, d. i. das Verhältnis ihres Volums zu ihrem untersten Querschnitte, d. h. dem Querschnitte der Glasröhre. Es bedeutet ferner: R den Röhrenradius in cm, δ das Verhältnis der Höhe des Meniskus über seinem untersten Querschnitte zu R. f ist also gleichfalls in cm ausgedrückt.

R	$\delta = 0{\cdot}05$	0·1	0·15	0·2	0·25	0·3	0·35	0·4
0·05	0·00126	0·00252	0·0038	0·00506	0·00637	0·00773	0·0091	0·0107
0·1	0·00252	0·00504	0·0076	0·0102	0·0128	0·0155	0·0183	0·0213
0·15	0·00376	0·00756	0·0114	0·0153	0·0192	0·0232	0·0274	0·0318
0·2	0·00505	0·0103	0·0155	0·0206	0·0257	0·0310	0·0366	0·0426
0·25	0·0065	0·0131	0·0196	0·0261	0·0327	0·0393	0·0462	0·0536
0·3	0·0080	0·0159	0·0239	0·0320	0·0401	0·0483	0·0566	0·0657
0·35	0·0093	0·0188	0·0283	0·0384	0·0489	0·0592	0·0700	0·0815
0·4	0·0108	0·0218	0·0331	0·0453	0·0583	0·0737	0·0904	

Der Druck hat nur sehr geringen Einfluss, um so kleineren, je enger die Röhre ist. (Die Zahlen beziehen sich auf Jenaer Normalglas [s. Versl. Akad. v. Wet. te Amsterdam 8, 48], ob sie mit der Glassorte variieren, ist nicht mitgeteilt. Ihre Differenzen gegen die unter der Annahme der Kugelförmigkeit des Meniskus berechneten Werte ergeben sich mit Hilfe der für diese aus bekannten geometrischen Sätzen folgenden Formel: $f = \frac{R\delta}{6}(3 + \delta^2)$. Ref.)

K. Drucker.

Hosted by Google

6. **Bestimmung der Dampfdruckverminderung von *NaCl*-Lösungen bei höheren Temperaturen** von A. Smits (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 500—504. 1900). Verf. hat bei *NaCl*-Lösungen von 0·1—1·0 Mol pro 1000 g H_2O zwischen 56 und 74° mit einem Öltensimeter ein Ansteigen der molaren Dampfdruckdepression mit der Konzentration beobachtet. — **Einige Bemerkungen über die bei der Bestimmung der Dampfdruckverminderung und Gefrierdepression von nicht sehr verdünnten Lösungen erhaltenen Resultate** von A. Smits (ebenda **9**, 504—512. 1900). Vergl. **39**, 418 ff. — **Über den Verlauf des Faktors *i* als Funktion der Konzentration** von A. Smits (ebenda **9**, 642—647. 1900). Vergl. **39**, 385 ff. *K. Drucker.*

---

7. **Über die Löslichkeitsregel von Etard** von E. Cohen und E. H. Büchner (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 560—565. 1900). Es wird darauf hingewiesen, dass die von Etard aufgestellte und durch seine Experimentalergebnisse bestätigte Löslichkeitsformel mit von der Temperatur unabhängigem Temperaturkoëffizienten im Widerspruche steht mit den Angaben aller anderen zuverlässigen Autoren. *K. Drucker.*

---

8. **Über Versuche von De Heen bezüglich des kritischen Zustandes** von Kamerlingh Onnes (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 651—667. 1900). Es wird ausführlich nachgewiesen, dass De Heens Theorie von der Existenz zweier verschiedener Molekülarten, der liquidogenen und der gasogenen Moleküle, im kritischen Zustande eines Gases und seine Behauptung, die kritische Dichte sei durch Druck und Temperatur eines Gases nicht ausreichend definiert, nur auf mit systematischen Beobachtungsfehlern behafteten Versuchsergebnissen beruht.
K. Drucker.

---

9. **Einiges über Gleichgewichte in ternären Gemengen** von F. A. H. Schreinemakers (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 675—688. 1900). Vergl. **36**, 257, 413, 710; **37**, 129; **38**, 227; **39**, 485, 641. *K. Drucker.*

---

10. **Härte in Verbindung mit Spaltbarkeit bei Mineralien** von J. L. C. Schroeder van der Kolk (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 692—696. 1900). Zur Erweiterung älterer von Kenngott (und anderen, Ref.) hervorgehobener Regelmässigkeiten ist Verf. einer Beziehung zwischen der Härte und dem Verhältnisse des spezifischen zum Äquivalentgewichte bei Metallen und Mineralien, für das er den Namen Kompaktheit vorschlägt, nachgegangen. Härte und Kompaktheit gehen im allgemeinen parallel, doch fehlt es nicht an Ausnahmen. Insbesondere verliert die Regel ihre Gültigkeit bei den Mineralien, deren Härte die fünfte Stufe nach Mohs nicht erreicht, und zwar ist die Härte immer zu klein. Verf. führt diese Störung hauptsächlich auf den Einfluss der Spaltbarkeit zurück und schliesst, dass Zusätze, die die Spaltbarkeit vermindern, die Härte erhöhen. Legiert man z. B. ein Metall mit einer geringen Menge eines zweiten, nicht mit ihm isomorphen oder sonst nahe verwandten, das die Spaltbarkeit stark beeinträchtigt, so muss die Härte steigen und sich dem „theoretischen" Grenzwerte nähern, der in der Hauptsache von der Kompaktheit bestimmt wird. Hiernach sollten Beryllium und Kupfer sehr grosse Härten annehmen können, da ihre Kompaktheit ungewöhnlich

Hosted by Google

hoch liegt. (Der Ausdruck Kompaktheit bezeichnet dasselbe, was Benedicks (**36**, 529) Atomkonzentration genannt hat. Man vergl. diese Abhandlung, die sich mit der vorliegenden vielfach berührt. Ref.) *K. Drucker.*

---

11. **Über Dichtigkeitsverschiedenheiten infolge von Temperaturdifferenzen in der Nähe des kritischen Zustandes** von Kamerlingh Onnes (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 746—751. 1900). Eine Fortsetzung der Kritik von De Heens Versuchen (Referat 8, 115) und Berechnung von an diesen anzubringenden Korrektionen. *K. Drucker.*

---

12. **Über das Verhalten der Phosphorsäure in Gegenwart gesättigter Lösungen von Calciumbikarbonat** von Th. Schloesing (Compt. rend. **131**, 211—215. 1900). Verf. beobachtete, dass bei geringem Zusatz von Phosphorsäure zu einer gesättigten Calciumbikarbonatlösung zuerst Tricalciumphosphat und nicht Calciumkarbonat gefällt wird, was durch das geringere Löslichkeitsprodukt des erstgenannten Salzes bedingt wird. Verf. benutzt diese Beobachtung zur Erklärung der Thatsache, dass die in Form von Superphosphat zugesetzte Phosphorsäure mit der Zeit aus den Bodenwässern verschwindet, und dass andererseits aber eine Anreicherung gewisser Phosphatlager an Phosphorsäure stattfindet.

M. Herschkowitsch.

---

13. **Über das Spektrum des Radiums** von E. Demarçay (Compt. rend. **131**, 258—259. 1900). Das Spektrum eines besonders reinen Radiumpräparates erwies sich im wesentlichen identisch mit dem vom Verf. schon früher (**37**, 752) für dasselbe Element beschriebenen. Die charakteristischen Baryumlinien traten nur sehr schwach auf. *M. Herschkowitsch.*

---

14. **Über die Löslichkeit eines Salzgemenges mit einem gemeinsamen Ion** von Ch. Touren (Compt. rend. **131**, 259—261. 1900). Untersucht wurden Gemische von Kaliumnitrat-Kaliumkarbonat, bezw. Kaliumbikarbonat. Die Resultate entsprechen dem Massenwirkungsgesetz mit Berücksichtigung der Ionentheorie.

M. Herschkowitsch.

---

15. **Über die Einwirkung fein verteilter Metalle: Platin, Kobalt und Eisen auf Acetylen und Äthylen** von P. Sabatier und J. B. Senderens (Compt. rend. **131**, 267—270. 1900). Platinschwarz übt auf Acetylen bei 150° eine weniger rasch verlaufende Zersetzung als Nickel, dagegen entsteht eine verhältnismässig grössere Menge Äthylen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch gleich Null. Kobalt und Eisen reagieren energischer. Die Produkte sind zum grössten Teil Wasserstoff und Äthan.

Äthylen wird bei 300° durch Kobalt und etwas weniger energisch durch Eisen zersetzt. Die Reaktionsprodukte sind Äthan, Methan, Wasserstoff und Kohle neben grösseren Mengen unzersetzten Äthylens. Die Metalle gehen zum Teil in die entsprechenden Karbide über. Gegen Platinschwarz sowie Kupfer verhält sich Äthylen auch noch bei 400° indifferent. *M. Herschkowitsch.*

Hosted by Google

16. **Über den Einfluss der Bromwasserstoffsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Brom mit Trimethylen** von G. Gustavsohn (Compt. rend. **131**, 273—274. 1900). Leitet man trockenes Trimethylen in ebenfalls trockenes Brom, so findet nur eine unvollständige Absorption statt, setzt man aber zum Brom etwas Bromwasserstoffsäure, so verläuft die Reaktion zwischen diesem und dem Trimethylen sehr energisch und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Verf. führt das auf die Bildung eines Zwischenproduktes — Brom-Bromwasserstoff — zurück, dem dieselbe Rolle zukommt, wie dem Chlor-, bezw. Bromaluminium in gewissen organischen Synthesen. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt aber rasch ab, was sich folgendermassen erklären lässt. Beim Vermischen von Bromwasserstoff mit Brom bilden sich zwei Schichten, die untere besteht aus fast reinem Brom mit nur Spuren von Bromwasserstoff, die obere besteht aus Bromwasserstoffsäure mit einigen Prozenten Brom. Diese obere Schicht wirkt eben katalytisch, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des Broms proportional ist. Nun lösen sich die im Verlaufe der Reaktion sich bildenden Bromide in der unteren Schicht, d. h. im Brom, vermindern infolgedessen seine Lösungstension und somit auch die Konzentration in der oberen Schicht und folglich auch die Reaktionsgeschwindigkeit. *M. Herschkowitsch.*

---

17. **Über künstliches radioaktives Baryum** von A. Debierne (Compt. rend. **131**, 333—335. 1900). Verf. erhielt künstlich radioaktives Baryum, indem er Chlorbaryum in eine Lösung von Aktinium brachte und wieder auskrystallisierte indem er es als Sulfat ausscheiden liess. Die Radioaktivität haftet am Baryum, auch wenn dieses aus einer Verbindung in die andere übergeführt wird. Das künstlich dargestellte radioaktive Baryum ist sonst mit dem radiumhaltigen identisch, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dass es das Spektrum des Radiums nicht aufweist und die Radioaktivität mit der Zeit verliert. Das Chlorbaryum lässt sich durch Krystallisation in einen mehr und einen weniger aktiven Anteil zerlegen. *M. Herschkowitsch.*

---

18. **Über das thermoelektrische Verhalten des Stahls** von G. Belloc (Compt. rend. **131**, 336—337. 1900). Untersucht wurden die Thermoelemente, bestehend einerseits aus Platin, andererseits aus fast kohlefreiem Eisen, bezw. Stahl mit 0·3 $^0/_0$ Kohlenstoff, bezw. gehärtetem Stahl mit 1·25 $^0/_0$ Kohlenstoff. Das Temperaturintervall betrug 15—1200°. Der Verlauf der Kurven, die die Änderung der thermoelektromotorischen Kraft mit der Temperatur darstellen, ist für die genannten Thermoelemente wesentlich verschieden. *M. Herschkowitsch.*

---

19. **Über die Elektrolyse konzentrierter Hypochloritlösungen** von A. Brochet (Compt. rend. **131**, 340—343. 1900). In konzentrierter Lösung ist die Reduktion des Hypochlorits vorwiegend, und erst bei geringeren Konzentrationen desselben ist die Möglichkeit vorhanden, aus Chlornatriumlösungen durch Elektrolyte Natriumhypochlorit zu gewinnen. Es scheint, dass sich ein Gleichgewichtszustand zwischen den Chloriden und Hypochloriten in den Lösungen herstellt. Die Einflüsse der Temperatur und Stromstärke sind nicht untersucht worden. *M. Herschkowitsch.*

Hosted by Google

20. Über das Gadolinium von E. Demarçay (Compt. rend. **131**, 343—345. 1900). Verf. führt eine ganze Reihe von Spektrallinien des Gadoliniums auf, die bis dahin noch nicht beschrieben worden sind. Am charakteristischsten, weil heller und andauernder, sind die Linien von 3549·3 und 3545·72 λ.

M. Herschkowitsch.

---

21. Über das Diphenylkarbazid als sehr empfindliches Reaktiv auf verschiedene Metallverbindungen von P. Cazeneuve (Compt. rend. **131**, 346—347. 1900). Kupfer-, Quecksilber- und Eisensalze sollen schon in sehr verdünnter neutraler oder schwach saurer Lösung charakteristische Färbungen mit Diphenylkarbazid geben. Letzteres wird zweckmässig in Form einer Benzollösung verwendet, in welche die entstandene intensiv gefärbte metallorganische Verbindung übergeht. Am empfindlichsten gegen dieses Reagens ist Chrom in Form von Chromsäure. Der hierbei entstehende Farbstoff wird von Benzol nicht extrahiert, dagegen von Amylalkohol. Ein Überschuss von Säure stört die Reaktion nicht.

M. Herschkowitsch.

---

22. Über die Siedepunkte von Zink und Kadmium von D. Berthelot (Compt. rend. **131**, 380—382. 1900). Nach einer früher schon vom Verf. angegebenen Methode (**27**, 379) wurde der Siedepunkt von sehr reinem Zink (Verunreinigungen unter 0·01 %) als Mittel von vier Bestimmungen zu 920° gefunden. Die grösste Abweichung vom Mittel betrug 7°. Für Kadmium ist der Siedepunkt 778° gefunden. *M. Herschkowitsch.*

---

23. Über das Atomgewicht des radiumhaltigen Baryums von Frau Curie (Compt. rend. **131**, 382—384. 1900). Ein durch fraktioniertes Fällen an Radium angereichertes Chlorbaryumpräparat ergab für das Baryum ein Atomgewicht von etwa 174. Verf. schliesst daraus, dass reines Radium ein noch viel höheres Atomgewicht besitzt. *M. Herschkowitsch.*

---

24. Über die elektrolytische Bestimmung des Kadmiums von D. Balachowsky (Compt. rend. **131**, 384—387. 1900). Um einen gut haftenden, absolut reinen Niederschlag von metallischem Kadmium zu gewinnen, sind folgende Bedingungen einzuhalten. Ein bis zwei Gramm Kadmiumsulfat werden in 150 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit 5—10 ccm Salpetersäure versetzt und bei 60° mit 2·8 Volt bei einer Stromdichte von 0·4 Ampère elektrolysiert. Zu Ende der Elektrolyse steigert man die Spannung auf 3·5 Volt. Das Kadmium lässt sich auch nach der vom Verf. für Wismut beschriebenen Weise gut bestimmen.

M. Herschkowitsch.

---

25. Über einige neue Spektren der seltenen Erden von E. Demarçay (Compt. rend. **131**, 387—389. 1900). Verf. beobachtete im Spektrum verschiedener Terbinerden einige neue Spektrallinien, die er dem Terbium zuschreibt.

M. Herschkowitsch.

---

26. Über das blaue Molybdänoxyd von M. Guichard (Compt. rend. **131**, 389—392. 1900). Auf Grund eingehender Untersuchungen kommt Verf. zum

Hosted by Google

Schluss, dass das blaue Molybdänoxyd ein Molybdat des Molybdändioxyds ist, dem also die von Berzelius gegebene Formel $MoO_2 . 4\, MoO_3 . 6\, H_2O$ zukommt.

M. Herschkowitsch.

---

27. **Über die Einwirkung von Wasserstoff auf die Sulfide des Arsens** von H. Pélabon (Compt. rend. **131**, 416—419. 1900). Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Realgar führt zu einem Gleichgewicht, das bei 610° dann erst erreicht wird, wenn der Teildruck des Schwefelwasserstoffs 93·07 % ausmacht. Ist von vornherein so viel Arsen zugesetzt, dass dieses bei der Versuchstemperatur als Bodenkörper zugegen ist, so sinkt der Teildruck des Schwefelwasserstoffs im Momente des Gleichgewichts auf 78·68 %. Lässt man Schwefelwasserstoff auf Arsen wirken, so wird das Gleichgewicht erreicht bei einem Teildruck des Schwefelwasserstoffs von nur 64·9 %, weil hierbei das Arsendisulfid sich im Zustande des ungesättigten Dampfes befindet. Alle diese Verhältnisse stehen im Einklange mit der Gleichgewichtsformel $\frac{P_1^4 \times P_2^2}{P_3^4 P_4} = f(T)$, die der umkehrbaren Reaktion $2\, H_2 + As_2S_2 \rightleftarrows 2\, H_2S + As_2$ entspricht. *M. Herschkowitsch.*

---

28. **Krystallinisches Monocalciumaluminat** von Ém. Dufau (Compt. rend. **131**, 541—544. 1900). Durch Zusammenschmelzen im elektrischen Ofen eines Gemenges aus 100 Teilen stark calcinierter Thonerde und 60 Teilen gebrannten Kalks erhielt Verf. bei 1000 Ampère und 45 Volt feine krystallinische Nadeln, deren analytische Zusammensetzung der Formel Al_2O_4Ca entspricht. Die Krystalle sind in trockener Luft beständig, werden aber von Wasser leicht angegriffen, dergleichen von Salzsäure. Salpetersäure, Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure reagieren nur langsam. Fluor wirkt in der Kälte gar nicht, dagegen sehr heftig in der Hitze. Chlor, Brom und Jod reagieren auch bei höherer Temperatur nicht. Polycalciumaluminate konnte Verf. auf die Weise nicht herstellen. Das spez. Gewicht der Krystalle beträgt 3·671 bei 20°. *M. Herschkowitsch.*

---

29. **Über Nickelselenide** von Fonzes-Diacon (Compt. rend. **131**, 556—558. 1900). Durch Einwirkung von Seleniumdampf, der mit Stickstoff verdünnt ist, auf metallisches Nickel bei Dunkelrotglut erhielt Verf. kubische Krystalle von grauer Farbe und der Zusammensetzung $NiSe$. Selenwasserstoff giebt mit Nickelchlorür oder Nickeloxyd auf 300° erwärmt Nickelbiselenid $NiSe_2$, auf Rotglut erhitzt Nickelsesquiselenid Ni_2Se_3 oder Ni_3Se_4. Erhitzt man eines dieser Selenide auf Weissglut in einem Wasserstoffstrome, so entsteht Nickelsubselenid Ni_2Se. Das Selen wird leicht durch Chlor beim Erwärmen ersetzt. *M. Herschkowitsch.*

---

30. **Über das Eisensilicid $SiFe_2$ und dessen Vorkommen im käuflichen Ferrosilicium** von P. Lebeau (Compt. rend. **131**, 583—586. 1900). Durch Zusammenschmelzen von Kupfersilicid mit einem Überschuss von Eisen im Gebläseofen erhielt Verf. eine Masse, die nach dem Behandeln mit Salpetersäure einen Klumpen Krystalle zurückliess von der Zusammensetzung $SiFe_2$. Das Eisensilicid ist mit dem von Moissan auf elektrischem Wege hergestellten identisch. Es

Hosted by Google

wird von Alkalien und Säuren, ausser Salzsäure, nur wenig angegriffen. Im käuflichen Ferrosilicium lässt sich das Eisensilicid nachweisen, bezw. daraus abscheiden.

M. Herschkowitsch.

---

31. Über die Nebenreaktionen bei der Elektrolyse von A. Brochet (Compt. rend. **131**, 616—618. 1900). Verf. beobachtete, dass bei der Elektrolyse einer konzentrierten Hypochloritlösung eine grössere Menge von Hypochlorit verschwindet, als der Bildung von Chlorid, bezw. Chlorat durch den rein elektrolytischen Vorgang an der Kathode, bezw. Anode entspricht. Verf. nimmt an, dass ein Teil des Hypochlorits eine Autoxydation erleidet, die unabhängig vom elektrischen Strome ist; letzterem fällt gewissermassen die Rolle eines Katalysators zu.

M. Herschkowitsch.

---

32. Merkmale zur Unterscheidung von Gasübersättigungen physikalischer und chemischer Natur von Berthelot (Compt. rend. **131**, 637—646. 1900). Im Gegensatze zur präzisen Definition der Übersättigung unterscheidet Verf. ausser einer physikalischen noch eine chemische Gasübersättigung. Unter letzterer versteht er die Lösung eines labilen Stoffes, der bei seiner Zersetzung ein Gas frei macht. Verf. versucht festzustellen, ob die Verzögerung der Sauerstoffentwickelung bei der Titration von Wasserstoffsuperoxyd mit Kaliumpermanganat auf eine Übersättigung der Lösung an Sauerstoff oder aber auf die Bildung eines sauerstoffreichen labilen Stoffes, z. B. H_2O_3, zurückzuführen sei. Schichtet man über eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Schwefelsäure eine Lösung von Kaliumpermanganat ebenfalls in Schwefelsäure und schwenkt vorsichtig um, so beobachtet man eine Entfärbung der Mischung, was auf die stattgehabte Reaktion hinweist, aber ohne dass sich der Sauerstoff aus der Lösung entwickelte. Setzt man nun zur Lösung Platinschwamm hinzu, so findet eine lebhafte Gasentwickelung und eine Temperaturerhöhung statt, welch letztere der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat entspricht. Verf. neigt zur Annahme, dass wir es hier nicht mit einer an Sauerstoff übersättigten Lösung, sondern mit einer labilen sauerstoffreichen chemischen Verbindung zu thun haben.

M. Herschkowitsch.

---

33. Über den Ursprung des Wasserstoffs in der Atmosphäre von A. Gautier (Compt. rend. **131**, 647—652. 1900). Lässt man Säure oder Wasserdampf bei 280—300° auf Granit einwirken, so entwickelt sich reichlich Wasserstoff nebst Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Spuren von Stickstoff. Somit kann also das Eindringen von Wasser in die mittleren Erdschichten Veranlassung zur Wasserstoffentwickelung geben. *M. Herschkowitsch.*

---

34. Über den Brechungsexponenten und die Dispersion des Broms von Ch. Rivière (Compt. rend. **131**, 671—672. 1900). Ausser der ungewöhnlich hohen Dispersionszahl 0·037 für die Strahlen A und D sei noch der Brechungsexponent 1·6394 für A bei 10° erwähnt. Die Mitteilung enthält eine Reihe Angaben für das Gebiet zwischen 539 und 790·9 $\mu\mu$ bei verschiedenen Temperaturen zwischen 10 und 25°. *M. Herschkowitsch.*

Hosted by Google

35. Das Gesetz der Moduln. Thermochemische Moduln von A. Ponsot (Compt. rend. **131**, 673—675. 1900). Verf. leitet auf thermodynamischem Wege das Gesetz der Thermoneutralität für binäre Verbindungen in sehr verdünnter Lösung ab. *M. Herschkowitsch.*

36. Über ammoniakalische Kobaltarseniate von O. Ducru (Compt. rend. **131**, 675—678. 1900). Durch Zusammenbringen einer Kobaltsalzlösung und eines Arseniats oder von Arsensäure in Gegenwart eines Ammoniaksalzes und freien Ammoniaks entsteht eine gelatinöse Masse, die durch Erwärmen krystallinisch wird. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(AsO_4)_2Co_3 + xNH_3 + (8-x)H_2O$, wobei x, je nach den Versuchsbedingungen zwischen 0 und 3 variiert.

M. Herschkowitsch.

37. Acetale einwertiger Alkohole von M. Delépine (Compt. rend. **131**, 684—686. 1900). Es werden die Verbrennungswärmen einiger Acetale mitgeteilt, wobei darauf aufmerksam gemacht wird, dass innerhalb der Versuchsreihe für jede $2(CH_2)$-Gruppe ein Zuwachs der Verbrennungswärme um 2.155·5 Kal. beobachtet wird. Es lässt sich also eine allgemeine Formel für die Verbrennungswärmen der Acetale aufstellen: $Q = n \times 155{\cdot}5 - 4$, wo n die Anzahl Kohlenstoffatome darstellt. Die Formel für die Bildungswärme aus Kohlenstoff (Diamant), Wasserstoff und Sauerstoff lautet: $Q = n \times 7{\cdot}8 + 73$. *M. Herschkowitsch.*

38. Über die ammoniakalischen Nickelarseniate von O. Ducru (Compt. rend. **131**, 702—704. 1900). Die ammoniakalischen Nickelarseniate entstehen genau wie die ammoniakalischen Kobaltarseniate (siehe oben), wobei die Zusammensetzung bei Abwesenheit von freiem Ammoniak der Formel $(AsO_4)_2Ni_3 + 8H_2O$ entspricht. Ist Ammoniak zugegen, so werden, je nach der Konzentration desselben, 1—3 Moleküle Wasser durch Ammoniak ersetzt. *M. Herschkowitsch.*

39. Über Kobaltselenide von Fonzes-Diacon (Compt. rend. **131**, 704—706, 1900). Verf. erhielt folgende Verbindungen von Selen mit Kobalt: Co_2Se, $CoSe$, Co_3Se_4, Co_2Se_3 und $CoSe_2$. *M. Herschkowitsch.*

40. Änderung der chemischen Eigenschaften einiger Elemente durch Beimengung von Spuren fremder Stoffe von G. Le Bon (Compt. rend. **131**, 706—708. 1900). Löst man eine ganz geringe Menge Magnesium in Quecksilber auf, z. B. durch Schütteln derselben unter verdünnter Salzsäure, so beobachtet man, dass das Quecksilber schon bei gewöhnlicher Temperatur sich merklich oxydiert und im stande ist, Wasser zu zersetzen. Es genügt schon, wenn das Magnesium nur 0·00007 des Gewichtes des Quecksilbers beträgt. Geringe Mengen von Quecksilber dem Aluminium oder Magnesium beigemengt, erhöhen die Oxydierbarkeit der letzteren. *M. Herschkowitsch.*

41. Acetale mehrwertiger Alkohole von M. Delépine (Compt. rend. **131**, 745—747. 1900). Es werden die Verbrennungswärmen einiger Acetale mitgeteilt. *M. Herschkowitsch.*

Hosted by Google

42. Über die Bedingungen der chemischen Wirksamkeit stiller elektrischer Entladungen von Berthelot (Compt. rend. **131**, 772—781. 1900). Verf. bespricht einige zum Teil neue, zum Teil schon bekannt gewordene chemische Erscheinungen, die durch stille elektrische Entladungen hervorgerufen werden, namentlich 1. durch Entladungen, wie sie im bekannten Apparat für Ozonbildung vor sich gehen; 2. durch die Entladungen der atmosphärischen Elektrizität zwischen verschieden hoch gelegenen Luftschichten, oder einer Luftschicht und der Erde, und 3. durch die infolge irgend welcher Temperaturdifferenzen entstehenden Potentialunterschiede, namentlich bei in Bewegung begriffenen Gasmassen.

M. Herschkowitsch.

---

43. Über die direkte Verbindung von Stickstoff mit den Metallen der seltenen Erden von C. Matignon (Compt. rend. **131**, 837—839. 1900). Nach einer von Maquenne seinerzeit (Compt. rend. **121**, 1147. 1895) angegebenen Methode konnte Verf. folgendes feststellen. Stickstoff verbindet sich direkt mit Thorium, Cerium, Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium. Argon scheint entweder gar nicht oder nur langsam in Reaktion mit den genannten Metallen zu treten. Die Oxyde von Praseodym, Neodym und Samarium werden durch Magnesium reduziert, wie es von Winkler früher schon für die Oxyde von Thorium, Cerium und Lanthan festgestellt worden ist. Die Bildungswärme von Thorium-, bezw. Ceriumoxyd ist die grösste, die des Samariumoxyds die kleinste.

M. Herschkowitsch.

---

44. Über die Existenz von Neodym- und Praseodymnitrid von H. Moissan (Compt. rend. **131**, 865. 1900). Anlässlich der oben referierten Mitteilung von Matignon weist H. Moissan darauf hin, dass er früher bereits die Existenz der genannten Nitride festgestellt hatte. *M. Herschkowitsch.*

---

45. Kryoskopische Untersuchungen von P. Chroustchoff (Compt. rend. **131**, 883—886. 1900). Verf. benutzte zur Temperaturmessung ein von ihm modifiziertes elektrisches Thermometer von Callendar und Griffiths und konnte die Temperatur mit einer Genauigkeit von 0·0001° bestimmen. Das gewonnene Material ist im wesentlichen nicht neu. *M. Herschkowitsch.*

---

46. Eine neue Methode der Arsenbestimmung von O. Ducru (Compt. rend. **131**, 886—888. 1900). Die Arsenlösung wird mit Chlorammonium (100 g pro Liter), Ammoniak (etwa 3 Volumprozente einer 20%igen Ammoniaklösung) und Kobaltchlorid im Überschusse versetzt. Der Niederschlag $Co_3(AsO_4)_2NH_3.7\,H_2O$ kann direkt oder geglüht — als $Co_3(AsO_4)_3$ — gewogen werden, oder aber man löst denselben in Salzsäure und bestimmt das Kobalt in der Lösung elektrolytisch, und somit indirekt auch das Arsen. *M. Herschkowitsch.*

---

47. Über die direkte Verbindung von Wasserstoff mit den Metallen der seltenen Erden von C. Matignon (Compt. rend. **131**, 891—892. 1900). Mittels derselben Methode, wie sie Verf. zur Untersuchung der Reaktionsfähigkeit der Metalle der seltenen Erden mit Stickstoff angewendet hat, wurde festgestellt,

Hosted by Google

dass Neodym, Praseodym und Samarium sich mit Leichtigkeit direkt mit Wasserstoff verbinden. Die Verbindungen besitzen bei höheren Temperaturen einen merklichen Dissociationsdruck. *M. Herschkowitsch.*

---

48. **Über einige Thalliumchlorobromide** von V. Thomas (Compt. rend. **131**, 892—895. 1900). Verf. beschreibt einen von ihm erhaltenen krystallinischen Körper von der Zusammensetzung $Tl_3Cl_2Br_4$. *M. Herschkowitsch.*

---

49. **Über das Selenkadmium** von Fonzes-Diacon (Compt. rend. **131**, 895—897. 1900). Durch Erhitzen von Kadmiumchlorid im mit Wasserstoff verdünnten Selenwasserstoffstrome erhielt Verf. rhomboedrische Krystalle des Selenkadmiums vom spez. Gewicht 5·81. Die Krystalle sind mit Selenzink isomorph. Beim Glühen im Sauerstoffstrome entsteht Kadmiumoxyd und Selendioxyd.

M. Herschkowitsch.

---

50. **Studien über Samariumkarbid** von H. Moissan (Compt. rend. **131**, 924—926. 1900). Durch Zusammenschmelzen eines Gemenges aus 200 g Samariumoxyd und 20 g feingepulverter Kohle im elektrischen Ofen mit einem Strome von 900 Ampère und 45 Volt erhielt Verf. das Samariumkarbid, SaC_2, zum Teil in Form von hexagonalen durchsichtigen, mikroskopischen Kryställchen vom spez. Gewicht 5·86. Das Samariumkarbid zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, im besonderen von Acetylen. *M. Herschkowitsch.*

---

51. **Über die Konzentration an den Elektroden in einer Lösung mit besonderer Berücksichtigung der Wasserstoffentwickelung durch die Elektrolyse eines Gemisches von Kupfersulfat und Schwefelsäure** von H. J. S. Sand (Compt. rend. **131**, 992—995. 1900). Auf Grund der Hittorfschen Überführungszahlen, des Diffusionsgesetzes von Fick, wird eine Formel abgeleitet für die Änderung der Konzentration an den Elektroden in einem einfachen Elektrolyten, während des elektrolytischen Vorganges unter der Voraussetzung, dass das Metall als solches sich ausscheidet, und dass keine Konvektionsströme stattfinden. Im Falle eines Gemisches mehrerer Elektrolyte lässt sich die Konzentrationsänderung an den Elektrolyten nicht berechnen, sondern nur Grenzwerte — obere und untere Grenze — der Konzentrationen der Ionen der einzelnen Elektrolyte angeben. Die Formel wurde mit befriedigendem Resultat an der Elektrolyse eines Gemisches von Kupfersulfat und Schwefelsäure geprüft. Die Formel lautet:

$$C = C_0 - \frac{2 i n_a}{\sqrt{\pi f}} \sqrt{\frac{t}{k}} \text{ und } C = C_0 - \frac{2 i (1 - n_c)}{\sqrt{\pi f}} \sqrt{\frac{t}{k}}.$$

Hierin bedeuten C_0 die Anfangskonzentration, i die Stromstärke, die als konstant vorausgesetzt wird, n_a und n_c die Überführungszahlen der Anionen, bezw. der Kationen, f das elektrochemische Äquivalent, t die Dauer der Elektrolyse und k die Diffusionskonstante (vergl. **35**, 641). *M. Herschkowitsch.*

---

52. **Über die Spektren von Samarium und Gadolinium** von E. Demarçay (Compt. rend. **131**, 995—998. 1900). Verf. nimmt Bezug auf die Untersuchung von Exner betreffend denselben Gegenstand. *M. Herschkowitsch.*

Hosted by Google

53. Über die Einwirkung von Wasserdampf, bezw. Gemischen von Wasserdampf und Wasserstoff auf Molybdän und seine Oxyde von M. Guichard (Compt. rend. **131**, 998—1001. 1900). Oberhalb 700° lässt sich das Gleichgewicht feststellen zwischen Molybdän, Molybdändioxyd und einem Gemisch von Wasserdampf und Wasserstoff von bestimmten Teildrucken. In einem kontinuierlichen Strome der genannten Gase erfolgt entweder eine Reduktion des Bioxyds oder Oxydation des Metalls, falls die Verschiebung des Verhältnisses der Teildrucke von dem dem Gleichgewichte entsprechenden in der einen oder anderen Richtung erfolgt. Die Oxydation durch reinen Wasserdampf beginnt merklich erst in der Nähe von 700°. Durch fortschreitende Oxydation mittels Wasserdampf erhält man nur das Bi-, resp. Trioxyd. In einem Wasserstoff-Wasserdampfgemische von Atmosphärendruck tritt bei etwa 800° eine vollständige Reduktion ein, falls der Teildruck des Wasserdampfes unter 350 mm bleibt. *M. Herschkowitsch.*

---

54. Über den anfänglichen Verlauf chemischer Umsetzung. Verbindung von Silber mit Sauerstoff von Berthelot (Compt. rend. **131**, 1159—1167. 1900). Chemisch reines Silber wurde in einem an beiden Enden verschlossenen Glasrohr abwechselnd mit Sauerstoff, Luft, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasserdampf auf verschiedene Temperaturen zwischen 100 und 550° erwärmt, und es ergab sich hierbei, dass in Berührung mit Sauerstoff eine merkliche Veränderung des Silbers wahrscheinlich unter Bildung von Silbersuboxyd Ag_4O schon bei 200°, dagegen in Berührung mit Luft erst bei 300° eintritt. Ausser der Suboxydbildung beobachtet man noch, dass ein Teil des Silbers sich in einen feinen Staub umwandelt. Die Reaktion verläuft sehr langsam, wird aber durch Temperaturerhöhung sehr beschleunigt. Der Druck des Sauerstoffs scheint ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu sein. Feuchtes Gas wirkt energischer als trockenes. Stickstoff, sowie Wasserdampf und Kohlendioxyd reagieren innerhalb der Versuchstemperatur nicht. Diese Beobachtungen stehen zum Teil in Widerspruch mit den Beobachtungen von Le Chatelier und Guntz, nach welchen der Dissociationsdruck des Silberoxyds bei 300° schon 10—15 Atmosphären beträgt; es dürfte sich also bei dieser Temperatur bei einem Teildruck des Sauerstoffs unter 10 Atmosphären kein Oxyd bilden, während die Versuchsdrucke im vorliegenden Falle noch weniger als eine Atmosphäre betrugen. Verf. versucht, diesen Widerspruch dadurch zu heben, dass er annimmt, dass bei Beginn der Reaktion die vielfachen Nebenreaktionen und Störungen sich ganz bedeutend bemerkbar machen, in dem Masse aber, wie die Hauptreaktion vor sich schreitet, immer mehr in den Hintergrund treten, so dass die Gleichgewichtsbedingungen so lange nicht zur Geltung kommen, als noch sehr geringe Mengen der Reaktionsprodukte vorhanden sind. *M. Herschkowitsch.*

---

55. Kohlenoxyd und Silber von Berthelot (Compt. rend. **131**, 1167—1169. 1900). Erwärmt man Silber in einem mit trockenem Kohlenoxyd gefüllten und an beiden Enden zugeschmolzenen Glasrohre bei etwa 500°, so beobachtet man schon nach vier Stunden, dass ein Teil des Silbers sich in einen feinen, faserig angeordneten Staub umwandelt, wenn auch in geringerem Masse, als es bei der Erwärmung mit Sauerstoff der Fall ist. Das Silber läuft stellenweise schwärzlich an, stellenweise wird es direkt mit Kohlepartikelchen bedeckt. Dieselbe Erschei-

nung tritt schon bei 300° ein, wenn auch bedeutend weniger scharf. Verf. denkt sich den Verlauf derart, dass zunächst Kohlenoxyd in Kohlendioxyd und Kohlensuboxyd zerfällt:

$$3\,CO = CO_2 + C_2O,$$

wie er es anderweitig nachgewiesen hat. Das Suboxyd zerfällt dann in Gegenwart des Silbers, wahrscheinlich wie in Gegenwart von Eisen und Nickel in Kohlenstoff und Kohlenoxyd. *M. Herschkowitsch.*

56. **Wasserstoff und Silber** von Berthelot (Compt. rend. **131**, 1169—1170. 1900). Erhitzt man Silber in Wasserstoff, so erleidet es eine wie in den beiden vorangehenden Referaten beschriebene Strukturveränderung, was Verf. auf die teilweise Bildung von Silberhydrür zurückführen zu dürfen glaubt.

M. Herschkowitsch.

57. **Die dauernden Änderungen von Metalldrähten und die Variation des elektrischen Widerstandes desselben** von H. Chevallier (Compt. rend. **131**, 1192—1194. 1900). Es wurde festgestellt, dass der elektrische Widerstand eines Stabes nach jedesmaligem Erwärmen desselben auf eine bestimmte konstante Temperatur eine geringe (der Ordnung 10^{-5}) aber dauernde Änderung erleidet. Wird derselbe Stab während derselben Zeitdauer einer oscillierenden Temperatur unterworfen, so sind die resultierenden dauernden Änderungen bedeutend grösser.

M. Herschkowitsch.

58. **Über die elektromotorische Kraft des Magnetisierens** von R. Paillot (Compt. rend. **131**, 1194—1195. 1900). Die elektromotorische Kraft eines magnetisierten Eisenstabes gegen einen unmagnetisierten, z. B. in schwach angesäuertem Wasser, wächst mit der Dichte des magnetischen Feldes und scheint einem Maximum zuzustreben, das noch von der Beschaffenheit des Eisens und der Natur der Säure abhängig ist. Sie beträgt beispielsweise für eine schwache essigsaure Lösung 0·033 Volt. *M. Herschkowitsch.*

59. **Beitrag zum Studium der verdünnten Gase** von A. Colson (Compt. rend. **131**, 1202—1204. 1900). Die Thatsache, dass Crookessche Röhren dauernd Wasserstoff entwickeln, gaben dem Verf. Veranlassung, zu untersuchen, ob das Glas schon an und für sich oder erst unter der Einwirkung von elektrischen, resp. Lichtstrahlen Wasserstoff entwickelt. Zu diesem Zwecke wurde in evakuierte oder mit Wasserstoff oder Sauerstoff beschickte Glasröhren Quecksilberoxyd gebracht, die Rohre wurden an beiden Enden verschmolzen und längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, zum Teil auch im Dunkeln aufbewahrt. Es ergab sich in allen Fällen eine merkliche Reduktion des Quecksilberoxyds mit der Zeit, was nicht auf eine Dissociation desselben zurückzuführen ist, da die freigewordene Sauerstoffmenge lange nicht der Menge des reduzierten Quecksilbers entsprach. Verf. konnte indes nicht entscheiden, ob die reduzierende Substanz aus der Glasmasse stammt oder auf den durch die Glaswandung diffundierenden, in der Luft frei vorhandenen Wasserstoff zurückzuführen ist. Aus den Versuchen geht noch hervor, dass das rote Quecksilberoxyd leichter reduziert wird als das gelbe. (Dies erscheint nach dem bekannten Unterschied (**34**, 495) in der Korngrösse des roten und gelben Quecksilberoxyds und nach den Erfahrungen über den Einfluss der Verteilung auf die Bethätigung bei chemischen Vorgängen einigermassen zweifelhaft. Ref.) *M. Herschkowitsch.*

Hosted by Google

60. Einfluss des Druckes auf das chemische Gleichgewicht von O. Boudouard (Compt. rend. **131**, 1204—1206. 1900). Verfasser fand die theoretischen Forderungen hinsichtlich der Reaktion $2\,CO \rightleftarrows CO_2 + C$ bei Änderungen des Druckes bestätigt, als er das Gleichgewicht bestimmte für den Fall, dass das Kohlenoxydgas mit Stickstoff verdünnt wird. Interessant ist die hierbei vom Verf. festgestellte Zusammensetzung des Generatorgases als Funktion der Temperatur. Erhitzt man nämlich einen Überschuss von Kohle mit Luft bei verschiedenen Temperaturen, so ist der Gehalt an Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in einem Teile des Gasgemisches wie folgt:

Temperatur	CO_2	CO	Temperatur	CO_2	CO
450	> 0·194	< 0·014	800	0·025	0·308
500	0·186	0·024	850	0·0074	0·321
550	0·169	0·052	900	0·0032	0·328
600	0·140	0·099	950	0·002	0·330
650	0·102	0·163	1000	0·0009	0·3318
700	0·065	0·228	1050	0·0004	0·3326
750	0·033	0·279			

Es ergiebt sich hieraus, dass die Temperatur im Generator nicht unter 850° sinken darf, und dass eine weitere Steigerung derselben kaum noch von Nutzen ist.

M. Herschkowitsch.

---

61. Über die Kupferselenide von Fonzes-Diacon (Compt. rend. **131**, 1206—1208. 1900). Das Kupferselenid, $CuSe$, wurde erhalten durch Einwirkenlassen von Selenwasserstoff auf Kupferchlorid bei 200°. *M. Herschkowitsch.*

---

62. Über eine Beziehung zwischen dem Ausdehnungskoëffizienten und der Schmelztemperatur der einfachen Metalle von Lémeray (Compt. rend. **131**, 1291—1293. 1900). Trägt man auf der Abscisse die Ausdehnungskoëffizienten λ bei gewöhnlicher Temperatur, auf der Ordinate die entsprechenden Schmelztemperaturen T in absoluter Zählung auf, so resultiert eine Kurve von annähernd hyperbolischem Aussehen, d. h. also, es besteht (allerdings nur annähernd) die Beziehung $\lambda T =$ Konst. *M. Herschkowitsch.*

---

63. Über die Stellung des Indiums im Systeme der Elemente von C. Chabrié und E. Rengade (Compt. rend. **131**, 1300—1303. 1900). Den Verff. gelang es, zwei gut krystallisierende Alaune: Cäsiumindiumalaun und Rubidiumindiumalaun darzustellen, wodurch die Berechtigung der Stellung des Indiums in der Aluminiumreihe nochmals bestätigt wird. Das Acetylacetonindium zersetzt sich bei der Siedetemperatur; danach steht das Indium dem Eisen näher als dem Aluminium. *M. Herschkowitsch.*

---

64. Studien über Urannitrat von Oechsner de Coninck (Compt. rend. **131**, 1303—1305. 1900). Verf. bestimmte die Löslichkeit des Urannitrats in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Essigsäure. Die Lösung in Methyl-, bezw. Äthylalkohol ist gegen Licht sehr empfindlich, indem sich alsbald schwarzes

Hosted by Google

Uranoxyd niederschlägt. Es sind ausserdem die Dichten von einer Reihe verschieden konzentrierter Lösungen von Urannitrat in Methylalkohol und Essigsäure bestimmt worden. *M. Herschkowitsch.*

---

65. Über die Osmose der Flüssigkeiten durch eine Schweinsblasemembran von G. Flusin (Compt. rend. **131**, 1308—1309. 1900). Verf. fand, dass die Osmose der Flüssigkeiten durch eine Schweinsblasemembran genau so wie er es seinerzeit (28, 572) für Kautschuk konstatiert hat, in Parallele mit dem Absorptionsvermögen der Membran für dieselben Flüssigkeiten steht. Je grösser das Absorptionsvermögen ist, desto schneller findet die Osmose statt.

M. Herschkowitsch.

---

66. Das Gleichgewicht zwischen einem festen Stoffe und seiner gesättigten Lösung bei verschiedenen Temperaturen von John S. Lumsden (Journ. Chem. Soc. 81, 363—372. 1902). In dieser Mitteilung werden die verschiedenen Faktoren, welche die Form der Löslichkeitskurve bedingen, diskutiert. Nach dem Verf. sollen diese Faktoren drei an der Zahl sein, und zwar die thermische Energie des festen Stoffes, die chemische Affinität zwischen dem festen Stoffe und dem Lösungsmittel, und der osmotische Druck der Lösung. Die beiden ersten würden den Lösungsvorgang befördern, der dritte denselben hemmen, und die Löslichkeitskurve würde die Resultante aller drei Faktoren darstellen. Verf. nimmt nun an, dass mit steigender Temperatur sowohl die thermische Energie des festen Stoffes wie der osmotische Druck zunimmt, die chemische Affinität aber abnimmt, woraus folgt, dass die Resultante, die Löslichkeitskurve entweder eine Gerade der eine zur Temperaturaxe konvex verlaufende Kurve sein müsste; eine zur Temperaturaxe konkav verlaufende Löslichkeitskurve ist nach dem Verf. theoretisch unmöglich, und wie der Verf. behauptet, giebt es keine solchen.

Obige Betrachtungsweise, die dem Ref. doch etwas unbegründet erscheint, wird man wohl nicht als eine völlig befriedigende Lösung des Problems anzunehmen geneigt sein, zumal sie den Thatsachen nicht entspricht. Giebt es doch mehrere Beispiele konkav verlaufender Löslichkeitskurven, wie z. B. diejenigen der beiden Modifikationen des $CaCrO_4 . 2H_2O$ (siehe Referat **37**, 241), und die rückläufigen Teile der Löslichkeitskurven von $CaCl_2 . 6H_2O$, $FeCl_3 . 6H_2O$ u. s. w., die doch gewiss als Lösungslinien anzusehen sind. *Alex. Findlay.*

---

67. Die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff von H. Brereton Baker (Journ. Chem. Soc. 81, 400—406. 1902). Vorliegende Abhandlung bildet einen sehr interessanten Beitrag zum Studium des Einflusses von Feuchtigkeit auf die Vereinigung des Knallgases. Das Knallgas wurde durch die Elektrolyse reinen Baryumhydroxyds dargestellt, und es wurden folgende Resultate erhalten. Nach vorherigem Trocknen mittels destillierten Phosphorpentoxyds explodiert das bis zur Rotglut erhitzte Knallgas nicht. Das Gasgemisch lässt sich bis zum Schmelzpunkt des Silbers erhitzen, ohne sich zu verbinden; wenn nur teilweise getrocknet, vereinigen sich die Gase langsam beim Erhitzen, aber es findet keine Explosion statt, auch wenn eine sichtbare Menge Wasser zugegen ist; bei der gewöhnlichen Temperatur verbinden sich die nicht getrockneten Gase im Sonnenlicht, die ge-

Hosted by Google

trockneten aber nicht; während des Trocknens der Gase ist keine Kontraktion zu erkennen, so dass die Dissociation der Gase, wenn überhaupt vorhanden, nicht durch Volummessungen bewiesen werden kann. *Alex. Findlay.*

Berichtigungen
zur Übersetzung der Abhandlung: **Asymmetrie der Elektrokapillarkurve** von J. J. van Laar (Diese Zeitschr. **41,** 385. 1902).

Infolge eines Versehens sind dem Verfasser keine Korrekturen zugegangen; dadurch sind folgende Druckfehler [*a.*] und ungenaue Textübertragungen [*b.*] nicht vermieden worden:

[*a.*] Seite 388, Zeile 11 von unten ist zu lesen: $\omega = \frac{e}{s}$ für $\frac{l}{s}$,
„ 389, „ 1 „ oben „ „ „ $(V_2 - V_1) + \frac{\partial \varphi}{\partial \omega}$ für $(V_2 - V_1) \frac{\partial \varphi}{\partial \omega}$,
„ 391, „ 7 „ „ „ „ „ $\omega ds.\Delta$ für $\varphi ds.\Delta$,
„ 392, „ 3 „ unten „ „ „ $a\omega$ für $\alpha\omega$,
„ 393, „ 7 „ „ ist in dem Ausdruck (*b*) für γ das + vor dem dritten Gliede durch — zu ersetzen,
„ 394, „ 10 von oben ist nach gleich „Null“ einzuschalten,
„ 396, Tabelle 2 unter *E* ist zu lesen: 0.102 Volt für 102 Volt.

[*b.*] Seite 386, Zeile 13 von oben ist zu lesen Wenn für Da . . .,
„ „ „ 16 „ „ „ „ „ soviel grösseren für grossen Strom- . . .,
„ „ „ 19 „ „ „ „ „ Diese starke Verdünnung für Die starke . . .,
„ „ „ 2 „ unten „ „ „ wenn man nun für da man . . .,
„ 387, „ 10 „ oben „ „ „ diese für die Theorien . . .,
„ „ „ 13—14 „ „ „ „ durchaus nicht für im ganzen nicht . . .,
„ 389, „ 11 „ „ „ „ „ Das supplementäre Glied für Hilfsausdruck,
„ 390, „ 14—11 von unten ist in dem betreffenden Satze zu lesen: Da für damit, — in der Weise, dass zuvor für wodurch zunächst; — das kann nach übergehen ist zu streichen,
Seite 392, Zeile 2 von oben ist zu lesen wichtig für belangreich,
„ „ „ 18—19 von oben ist zu lesen: das Übermass für das Überwiegen,
„ „ „ 13 von unten ist nach -Ionen ist einzuschalten: die Konstante Δ kann hier +, aber auch — sein,
„ 393, „ 5 von oben ist zu lesen: bestimmen für besprechen,
„ „ „ 8 „ „ „ „ „ also nur dann für einzig,
„ 394, „ 11 „ „ „ „ „ Aus $\Delta = \Delta_0 + E$ folgt ja für Ohne Zweifel . .
„ „ „ 15 „ „ „ „ „ entspricht für ergiebt,
„ 396, „ 6 „ „ „ „ „ Wir bemerken schon sogleich für Wir werden sofort gewahr, . . .
„ 397, „ 17 „ unten „ „ „ dort für doch,
„ „ „ 10 „ „ „ „ „ Aus der nachfolgenden Figur für Hieraus.

Berichtigung zur Abhandlung: Über die Zersetzung des Ammoniumnitrits von A. A. Blanchard (Diese Zeitschr. **41,** 681. 1902).

In den Tabellen 7a. und 8a., Seite 704, soll der Kopf der vierten Kolumne lauten:

$$K_I = \frac{\frac{\text{Geschw.}}{C_{NO_2'}}}{(80\,C_{H^\cdot} + C_{HNO_2}) \cdot C_{NH_4^\cdot}}.$$

Dasselbe gilt mit der entsprechenden Abänderung für Tabelle 9a.

Hosted by Google

Die Bedeutung der Änderung des Atomvolums. III.

Von

Th. W. Richards.

(Mit 2 Figuren im Text.)

III. Die Beziehung zwischen Änderung der Wärmekapazität und Änderungen der freien Energie, Reaktionswärme, Volumänderung und chemischen Affinität[1]).

1. Systeme, die ein Minimum von Konzentrationswirkung enthalten.

Vor sechzig Jahren zeigte Julius Robert Mayer, dass, wenn man ein Gas komprimiert, die Kompressionsarbeit ziemlich genau als Wärme auftritt. Einer der Umstände, der die Entdeckung dieser Beziehung möglich machte, ist die Thatsache, dass die Wärmekapazität eines Gases bei konstantem Volum annähernd unabhängig ist vom Volum. Wenn die Wärmekapazität des Gases durch die Kompression vermindert würde, während die anderen Einflüsse ungeändert bleiben würden, dann ist klar, dass etwas Wärmeenergie von der im System schon enthaltenen durch die Kompression frei gemacht werden, und dass daher die auftretende Wärmeentwickelung sich aus zwei Komponenten zusammen setzen würde, deren eine aus der an dem System von aussen geleisteten Arbeit, deren andere von der Verminderung der Wärmekapazität des Systems stammen würde. Es würde also die gesamte Wärmeentwickelung grösser sein als diejenige Wärmemenge, die der Arbeit entspricht, welche an dem System geleistet worden ist, abgesehen von einer möglichen Energieanhäufung, welche bei der Potentialänderung hervorgerufen wird. Um die Überlegung Schritt für Schritt führen zu können, wird von dieser letzteren Möglichkeit vorerst abgesehen, und dieselbe wird erst wieder aufgenommen werden, wenn die Thatsachen studiert sind.

Stellt $\mathfrak{U}$ die unbekannte Gesamtwärmeenergie dar, die nötig ist, das ursprüngliche System vom absoluten Nullpunkte auf die Reaktionstemperatur zu bringen, $\mathfrak{U}'$ diejenige, die nötig ist, das schliessliche System durch dasselbe Temperaturintervall zu steigern, W die der Arbeit ent-

[1]) Übersetzt von E. Brauer.

Hosted by Google

sprechende Wärmeentwickelung und U endlich die thatsächlich entwickelte Wärme, so können wir die mögliche Beziehung folgendermassen darstellen:

$$U = W + \mathfrak{U} - \mathfrak{U}'. \qquad (1)$$

Leider sind $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{U}'$ nicht genau bekannt, und daher ist die exakte Lösung dieser Gleichung gegenwärtig nicht möglich. Trotzdem führt eine qualitative Untersuchung der Frage im Lichte der Thatsachen zu interessanten Ergebnissen, wie sich zeigen wird. Bei einem vollkommenen Gase ist $\mathfrak{U} = \mathfrak{U}'$; es reduziert sich dann die obenstehende Gleichung auf $U = W$, welche von Mayer aufgestellt wurde. $\mathfrak{U}$ und $\mathfrak{U}'$ sind natürlich Funktionen der entsprechenden Wärmekapazitäten.

Die Analogie, welche, wie gezeigt wurde, zwischen der Arbeit bei chemischer Kompression und derjenigen bei der Kompression von Gasen[1]) besteht, scheint die Mittel an die Hand zu geben, diesen Schluss auf den flüssigen und festen Zustand auszudehnen und so einen Schlüssel zu der schwierigen Frage zu bieten, welche die Beziehung zwischen freier Energie und Gesamtenergie betrifft.

Es ist wohl bekannt, dass die Wärmekapazität eines flüssigen oder festen Systems sich gewöhnlich während des Verlaufes einer Reaktion ein wenig ändert, und es ist in vielen Einzelbeispielen gezeigt worden, dass Kompression gewöhnlich die Wärmekapazität von festen und flüssigen Stoffen zu vermindern strebt[2]). Die Verminderung der spezifischen Wärme bei wachsendem spezifischen Gewicht der allotropischen Formen des Schwefels, Phosphors, Siliciums und Kohlenstoffs mögen als weitere Beispiele desselben allgemeinen Prinzips erwähnt werden.

Wir sollten daher erwarten, wenn keine anderen Komplikationen vorhanden sind, einen Überschuss an entwickelter Wärme über die bei

---

[1]) Nach Drucklegung der vorangegangenen Abhandlung wurde ich in freundlicher Weise auf die Thatsache aufmerksam gemacht, dass neuerdings Hagemann den Parallelismus zwischen Kontraktion und Reaktionswärme in einigen Fällen auseinandersetzte (eine kurze private Abhandlung, verlegt bei Friedländer in Berlin 1900). Diese Thatsache war mir beim Abfassen völlig unbekannt. Die Abhandlung ist sehr interessant, obgleich dieser Forscher nicht die Wirkung der verschiedenen Kompressibilität der verschiedenen Stoffe in Betracht zog und aus den Beobachtungen keine entsprechenden Schlüsse folgerte. Wenn die Kompressibilität nicht mit betrachtet wird, sind die Ausnahmen von der Regel zu häufig, als dass sie eine genügende Verallgemeinerung erlaubten. Als Beispiele der ausgedrückten oder verhüllten Verneinung der Bedeutung dieser Beziehung siehe Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie, S. 187 (1899), auch Beketoff, Chem. Centralblatt 1894, II, 229. In keinem von beiden Fällen wurde die Kompressibilität in Betracht gezogen.

[2]) Richards, Diese Zeitschr. **40,** 597 (1902). — Regnault, Ann. Chim. **73,** 5 (1840). — Thomsen, Thermochemische Untersuch. I, 52 (1882). — Kahlbaum Zeitschr. f. anorg. Chemie **29,** 177 (1902).

Hosted by Google

der Reaktion auftretende chemische Arbeit in allen den Fällen zu finden, wo sich die Wärmekapazität während der Reaktion vermindert, und umgekehrt. Aber was für Messungen der chemischen Arbeit haben wir denn?

Von vielen wird die „freie Energie", d. h. die für äussere Arbeit verfügbare Energie, für die chemische Affinität genommen[1]). Zur Begründung wollen wir für den Augenblick annehmen, es sei so, dabei aber immer im Gedächtnis behalten, dass es eine Annahme ist, und bereit sein, die Stellung zu verlassen, wenn sie sich als unhaltbar erwiesen hat.

Das unmittelbar zu untersuchende Problem läuft dann auf die folgende Frage hinaus: Hat die Änderung der Wärmekapazität eine bestimmte ursächliche Beziehung zu der relativen Grösse der Änderung der freien Energie und der Reaktionswärme?

Durch diese ganze Abhandlung hindurch soll mehr die induktive Methode als die deduktive in allen Begründungen angewandt werden. Daher ist der erste Schritt der Vergleich der wirklichen Daten bei einer Anzahl sorgfältig untersuchter Reaktionen.

Leider kann die Änderung der freien Energie aus gegebenen Daten nur berechnet werden im Falle leicht umkehrbarer Änderungen, und diese bilden nur einen kleinen Teil der Fälle. Von Helmholtz[2]) wurde gezeigt, dass die umkehrbare galvanische Zelle zu dieser Klasse gehört, und sie mag deshalb als Beispiel dienen.

Unter den vielen galvanischen Zellen, die gemessen worden sind, sind nicht alle für den gegenwärtigen Zweck unmittelbar brauchbar. Erstens sind nur wenige Wärmekapazitäten von Lösungen genau bestimmt; zweitens muss bei einigen der Zellen eine merkliche Menge elektromotorischer Energie darauf zurückgeführt werden, dass die osmotischen Drucke nicht ausgeglichen sind, was mit den angenommenen Affinitäten nichts zu thun hat. Wir müssen also Zellen aussuchen, welche zwei Flüssigkeiten enthalten, in denen der Betrag der Ionisation und die Wanderungsgeschwindigkeiten ähnlich, das Anion identisch und die elektromotorische Kraft und die Reaktionswärme wohl bekannt sind. Eine Reihe umkehrbarer Zellen, welche diese Bedingungen zu erfüllen scheinen, sind die aus je einem Paar der Sulfate des Kupfers, Nickels, Eisens, Zinks und Magnesiums zusammengesetzten. Die Wärmekapazitäten dieser Lösungen sind sehr genau von Marignac[3]) und Thomsen[4])

[1]) Ostwald, Das Chemometer: Diese Zeitschr. **15**, 399 (1894).

[2]) Sitzungsber. der Berl. Akad. 2. Febr. und 7. Juli 1882. Ges. Abh. Bd. 2.

[3]) Ann. Chim. Phys. (5) **8**, 410 (1876). [4]) Pogg. Ann. **142**, 337 (1871).

bestimmt worden; Messungen der elektrischen Potentiale rühren von Wright und Thompson[1]) her.

Um die folgende Tabelle mit den von diesen Zellen erhaltenen Ergebnissen klar zu machen, möge ein Beispiel im einzelnen vorgerechnet werden. Für diesen Zweck wurde die gewöhnliche Daniellsche Zelle gewählt, unter Benutzung von Lösungen von der Stärke $MSO_4 + 200\,H_2O$, da die Wärmekapazitäten solcher Lösungen in allen Fällen sorgfältig bestimmt worden sind. Die chemische Reaktion, die in der Zelle statthat, sei durch die folgende Gleichung dargestellt:

$$Zn + CuSO_4 . 200\,H_2O = ZnSO_4 . 200\,H_2O + Cu.$$

Die Änderung der Wärmekapazität dieses Systems kann leicht dadurch erhalten werden, dass man die Gesamtwärmekapazität der verschwindenden Stoffe von der der entstehenden Stoffe abzieht. Die „absolute" Einheit der Wärmekapazität, das „Mayer"[2]) (oder diejenige Wärmekapazität, die durch die Energie von einem Joule um 1° gesteigert wird) ist für diese Art von Berechnungen besonders geeignet und wird daher im folgenden benutzt werden. Es ergeben sich folgende Daten:

Verschwindende Stoffe.

$CuSO_4.200\,H_2O$:	
(0·9516 × 3762·7 × 4·181)	= 14970 Mayer
Zn	= 26 „
	zusammen 14996 Mayer

Entstehende Stoffe.

$ZnSO_4.200\,H_2O$:	
(0·9523 × 3764·5 × 4·181)	= 14989 Mayer
Cu	= 24 „
	zusammen 15013 Mayer

Unterschied: 17 Mayer.

Also vermehrt sich die Wärmekapazität des Systems während der Reaktion um 0·11 %.

Da dies der Fall ist, so müssten wir erwarten, dass etwas von der Wärmeenergie, die bei der Reaktion thatsächlich entwickelt wird, dazu verbraucht wird, die Extrakapazität zu „füllen", und sich daher nicht als Temperatursteigerung kennzeichnen wird. Thatsächlich ist die beobachtete Wärmeentwickelung bei der Reaktion (210 Kilojoule) kleiner als die elektromotorische Energie, und zwar um 3 Kilojoule (1·10 × 96580 × 2 = 213 Kilojoule). Was das Zeichen angeht, so stimmen diese Zahlen also mit der Theorie überein; und da beide Zahlen

[1]) Phil. Mag. (5) **17**, 288 (1884); **19**, 1 (1885). Diese Arbeit wurde in Verbindung mit anderen von Wilsmore durchgesehen: Diese Zeitschr. **35**, 291 (1900).

[2]) Richards, Diese Zeitschr. **36**, 358 (1901).

in Bezug auf die Gesamtzahlen klein sind, ist auch die Grössenordnung die gleiche.

Ein einzelner Fall genügt natürlich nicht zum Beweise einer so wichtigen Frage; es sind daher in der folgenden Tabelle zehn galvanische Zellen aufgeführt, die alle Kombinationen der fünf oben erwähnten Metalle enthalten.

Wright und Thompson benutzten amalgamiertes Zink, aber Richards und Lewis[1]) zeigten, dass die Amalgamierung bei dem Potential dieses Metalles keinen wesentlichen Unterschied verursacht.

Die Tabelle erklärt sich selber; die vierte und achte Reihe enthält die zu vergleichenden bedeutsamen Resultate, nämlich die Änderung der Wärmekapazität und die sogenannte „gebundene Energie".

Reagierende Stoffe	Wärmekapazitäten von $MSO_4.200H_2O$ der reagierenden Stoffe	Wärmekapazitäten von $MSO_4.200H_2O$ der entstehenden Stoffe	Verlust an Wärmekapazität während der Reaktion	Elektromot. Kraft	Elektromot. Energie	Beobachtete Reaktionswärme	„Gebundene Energie" oder Überschuss der entwickelten Wärme über die elektromot. Energie
	Mayer	Mayer	Mayer	Volt	Kilojoule	Kilojoule	Kilojoule
$Ni + CuSO_4$	14997	14966	+ 31	0·57	111	131	+ 20
$Fe + CuSO_4$	14996	14955	+ 41	0·69	134	156	+ 22
$Zn + CuSO_4$	14996	15013	— 17	1·10	213	210	— 3
$Mg + CuSO_4$	14995	14889	+ 106	1·81	350	530	+ 180
$Fe + NiSO_4$	14967	14957	+ 10	0·12	23	24	+ 1
$Zn + NiSO_4$	14966	15016	— 50	0·53	103	81	— 22
$Mg + NiSO_4$	14966	14891	+ 75	1·24	240	400	+ 160
$Zn + FeSO_4$	14955	15015	— 60	0·41	79	57	— 22
$Mg + FeSO_4$	14955	14890	+ 65	1·12	217	375	+ 158
$Mg + ZnSO_4$	15014	14890	+ 124	0·71	138	319	+ 181

Die Zahlen dieser Tabelle sind so weit wie möglich auf dieselbe Einheit bezogen. Die Wärmekapazitäten und elektromotorischen Kräfte entsprechen Lösungen, die 200 Mole Wasser auf jedes Mol Salz enthalten, obgleich die letzteren sich kaum mit der Verdünnung ändern. Es ist nicht immer leicht, aus Thomsens Angaben die der Reaktionswärme entsprechende Verdünnung zu bestimmen, aber in jedem Falle waren die Lösungen mindestens so weit verdünnt, manchmal auch von der doppelten Verdünnung. Hierbei kann auch eine so weit gehende Verdünnung nur einen zu vernachlässigenden Einfluss auf das Resultat haben. Die in Thomsens Arbeit benutzten Atomgewichte sind für diese Zeit viel zu ungenau, und es sind alle seine Resultate den genaueren Werten entsprechend umgerechnet worden. Z. B. ist die für Magnesium gegebene Zahl bei ihm 24 statt 24·36; und da Magnesium selber gewogen

[1]) Diese Zeitschr. 28, 1 (1899).

wurde, müssen alle Zahlen bei diesem Element um 1·5 % erhöht werden[1]). Die Einzelheiten dieser und ähnlicher Berechnungen mögen fortgelassen werden, da ihr Auskommen die erhaltenen Schlüsse nicht ernstlich beeinflusst.

Es zeigt sich, dass in allen Fällen die Verminderung der Wärmekapazität dasselbe Zeichen hat wie der Überschuss an entwickelter Wärme; und ganz allgemein: ist der eine Wert gross, so ist es auch der andere. Diese Beziehung wurde durch die beistehende Figur 1 veranschaulicht. Es kann sich beim Vergleiche von Differenzen zwischen so hohen Zahlen nicht um genauen Parallelismus handeln; aber die beiden Erscheinungen entsprechen einander so sehr, dass man gezwungen wird, das Bestehen einer grundlegenden Beziehung zwischen ihnen anzunehmen.

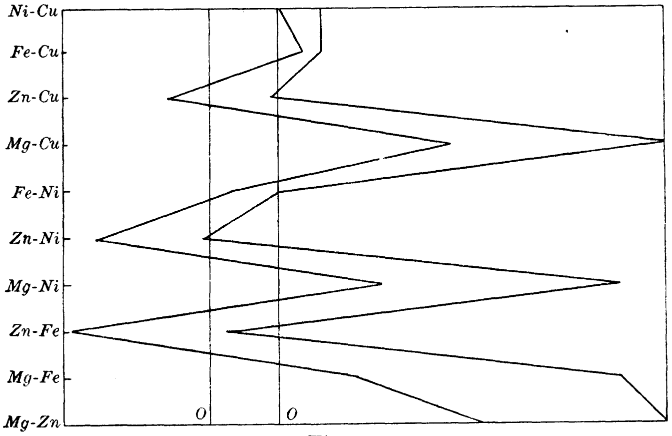


Fig. 1
zeigt den Parallelismus zwischen Wärmekapazität und „gebundener Energie“.

Die linke Zickzacklinie stellt die Änderung der Wärmekapazität der in der vorstehenden Tabelle gegebenen zehn Zellkombinationen dar, die rechte Linie bezieht sich auf die „gebundene Energie“, d. h. die Differenz zwischen der Reaktionswärme und der verfügbaren freien Energie der Reaktion. Um Verwirrung zu vermeiden, sind diese Kurven auf verschiedene Ordinatenaxen bezogen, die durch die beiden vertikalen Nulllinien angegeben werden.

Noch einige weitere ähnliche Zellen mit anderen Anionen könnten aus den Zahlen von Wright und Thompson, Marignac und Julius Thomsen zu dieser Liste hinzugefügt werden. Im Folgenden sind einige Beziehungen, die den schon angeführten ähnlich sind, einzeln angegeben:

[1]) Beiläufig möge erwähnt werden, dass eine völlige Neuberechnung aller Reaktionswärmen sich nötig machen würde, wenn die Einheit der Atomgewichte in $O = 15{\cdot}879$ umgeändert würde.

Hosted by Google

Zink—Kupfernitrat,
Zink—Bleinitrat,
Zink—Magnesiumnitrat,
Blei—Kupfernitrat[1]),
Blei—Magnesiumnitrat,
Kupfer—Magnesiumnitrat,
Zink—Magnesiumchlorid.

Leider kann die grosse Masse der übrigen Daten zur Zeit noch nicht verwertet werden, weil in jedem einzelnen Falle ein oder zwei notwendige Zahlen dabei fehlen.

Kompliziertere Ketten, in denen auch der osmotische Druck beinahe ausgeglichen ist, zeigen dieselbe Tendenz. Z. B. findet in der Kette: *Hg*, *HgCl*, *KCl*, KNO_3, *KBr*, *HgBr*, *Hg*, welche von Bugarszky[2]) studiert worden ist, ein Verlust an Wärmekapazität von ungefähr 26 Mayer pro Grammäquivalent während der Reaktion statt, während die beobachtete Wärmeenergie die elektrische Energie um 4·3 Kilojoule übertrifft. Werden für die Bromide die Jodide eingesetzt, so ist der Verlust der Wärmekapazität 13 Mayer, und die elektrische Energie ist um 8·2 Kilojoule kleiner als die Wärmeenergie. Werden andererseits Quecksilberoxydul und Kaliumhydroxyd mit der Kalomelelektrode kombiniert, so tritt Abkühlung ein, und die elektrische Energie ist 23·5 Kilojoule grösser als die Wärmeenergie, während die Wärmekapazität um 44 Mayer zunimmt. Diese Zahlen sind von derselben Grössenordnung wie oben und liegen in der erwarteten Richtung. Sie sind in der Tabelle nicht enthalten, weil bei ihnen die osmotische Energie einen merklichen Wert haben kann, der nicht völlig bestimmt werden kann, bis nicht die Löslichkeiten der unlöslichen Salze bekannt sind.

Unter allen untersuchten Ketten, eingeschlossen auch diejenigen, bei welchen nur mässig genaue Daten vorhanden sind, stimmen nur die Aluminium als ein Metall enthaltenden Ketten nicht mit der allgemeinen Annahme überein. Die Lösungen von Aluminiumsalzen haben gewöhnlich eine sehr grosse Wärmekapazität, aber dennoch ist die entwickelte Wärme grösser als die elektrische Energie. In der Bestimmung dieser

---

[1]) Bei dieser Kette stimmen die aus den Ergebnissen Jahns (Wied. Ann. **17**, 593. 1882) berechneten Zahlen nicht mit denen Thomsens überein. Für die *Ag*-*Cu*-Nitratkette giebt Jahn 10·6 Kal. pro g-Äquivalent, während Thomsen 17·8 Kal. angiebt; und für die *Ag*—*Pb*-Nitratkette giebt Jahn 21·5 Kal., Thomsen aber 25·6 Kal. Der Zahlenwert für die *Pb*—*Cu*-Nitratkette würde daher sein: 10·9 Kal. nach Jahn und 7·8 Kal. nach Thomsen. Ich wählte den letzteren Wert.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 145 (1897).

Hosted by Google

letzteren Grösse bestehen jedoch grosse Unterschiede; denn Wright und Thompson geben als Potential der Kadmium—Aluminiumchloridkette nur 0·03 Volt[1]), während Neumanns[2]) Werte 0·87 Volt zeigen. Es ist nicht unmöglich, dass sogar der letztere noch zu klein ist; denn Aluminium kann dem Chrom in dessen anomalem elektrochemischen Verhalten ähnlich sein[3]).

Aus den herangezogenen Daten lassen sich mit ziemlicher Sicherheit zwei Folgerungen ziehen. Erstens scheint es, dass die Unveränderlichkeit der Wärmekapazität eine wesentliche Bedingung für die Feststellung der Gleichheit der Änderung der freien elektrischen und der gesamten Wärmeenergie ist bei Reaktionen, aus denen die Wirkung des osmotischen Druckes durch Gegenüberstellen nahezu gleicher Drucke eliminiert wurde. Zweitens ist, wie festgestellt wurde, das Vorzeichen und die Grösse des Unterschiedes zwischen den Änderungen der freien und gesamten Energie abhängig von dem Vorzeichen und der Grösse der Änderung der Wärmekapazität des Systems.

Die Folgerungen sind von grossem Interesse, denn nach der wohlbekannten Gleichung von Helmholtz:

$$nF\pi - U = nFT\frac{\partial \pi}{\partial T}\text{ }^{4)}$$

wissen wir, dass der Temperaturkoëffizient der Änderung der freien Energie eine einfache Funktion des Unterschiedes der Änderungen der freien und gesamten Energie ist. Übrigens wurde die Wirkung der Änderung der Wärmekapazität des Systems auf die Änderung der Gesamtenergie lange vorher durch Kirchhoff auseinander gesetzt, nämlich in der wohlbekannten Gleichung:

$$-\Delta K = \frac{\Delta U}{\Delta T},$$

wo Δ eine endliche Änderung darstellt.

Daraus können wir die weitere Folgerung ziehen: die Änderung der verfügbaren oder freien Energie einer Reaktion mit der

---

[1]) Phil. Mag. (4) **19**, 117 (1885). [2]) Diese Zeitschr. **14**, 225 (1894).

[3]) Die Benutzung von Aluminium als Stromregler ist bekannt: Graetz, Wied. Ann. **62**, 323 (1897). — Pollack, Diese Zeitschr. **24**, 546 (1897). Die gleiche Frage betrifft diese Erscheinung.

[4]) In dieser Gleichung stellt n die Anzahl Äquivalente dar, F ist gleich 96580 Coulomb, π ist das Potential, U die gesamte Reaktionswärme und T die absolute Temperatur.

Hosted by Google

Temperatur muss eine fundamentale Beziehung haben zu der Änderung der Gesamtenergie mit der Temperatur.

Diese fundamentale Beziehung wird offenbar, wenn man die wirklichen Werte von $\frac{\partial U}{\partial T}$ mit denen von $\frac{\partial A}{\partial T}$ vergleicht, wobei die erstere Grösse nach der Gleichung von Kirchhoff durch die Änderung der Wärmekapazitäten gegeben ist, während die letztere aus dem Unterschied zwischen den Änderungen der gesamten und der freien Energie mit Hilfe der Gleichung von Helmholtz berechnet wird.

Die folgende Tabelle enthält diesen Vergleich.

	$\Delta K = \frac{\partial U}{\partial T}$	$\frac{A-U}{T(=291^{0})} = \frac{\partial A}{\partial T}$
	Mayer	Mayer
1. $Ni + CuSO_4$	+ 31	— 69
2. $Fe + CuSO_4$	+ 41	— 75
3. $Zn + CuSO_4$	— 17	+ 10
4. $Mg + CuSO_4$	+ 106	+ 620
5. $Fe + NiSO_4$	+ 10	+ 3
6. $Zn + NiSO_4$	— 50	+ 75
7. $Mg + NiSO_4$	+ 75	— 550
8. $Zn + FeSO_4$	— 60	+ 76
9. $Mg + FeSO_4$	+ 65	— 540
10. $Mg + ZnSO_4$	+ 124	— 623

Der letzte, oben gezogene Schluss bestätigt sich an dieser Tabelle. Deutlich ist $\frac{\partial U}{\partial T}$ mit $\frac{\partial A}{\partial T}$ verknüpft. Die beiden Ausdrücke haben immer entgegengesetztes Vorzeichen, und im allgemeinen ist der eine gross, wenn auch der andere gross ist. Das Verhältnis dieser zwei Koëffizienten schwankt zwischen 1 : 0·13 bis zu 1 : 1·70. Das Mittel ist 1 : 0·53, d. h. die freie Energie einer gegebenen Reaktion ändert sich im Mittel etwa zweimal so rasch als die Gesamtenergie mit Änderung der Temperatur, aber in entgegengesetzter Richtung: wenn die Gesamtenergie wächst, nimmt die freie Energie ab. Algebraisch ausgedrückt heisst das:

$$\frac{\partial A}{\partial T} = -M \frac{\partial U}{\partial T},$$

worin der Wert von M im Mittel etwa 2 beträgt.

Die Beziehung dieser beiden Reihen wird noch klarer durch das beistehende Diagramm verdeutlicht, in welchem mehrere von den Ketten graphisch eingetragen worden sind. In diesem Diagramm ist die Energie vertikal, die Temperatur in der Richtung der Abscissenaxe aufgetragen. Die mit U bezeichnete Linie giebt die wirklichen bei der Reaktion entwickelten Wärmemengen wieder, wobei die Änderung mit der Tem-

Hosted by Google

peratur aus Kirchhoffs Gleichung berechnet wurde; während die mit A bezeichnete Linie die wirkliche Grösse der elektrischen Energie pro Grammmolekel angiebt.

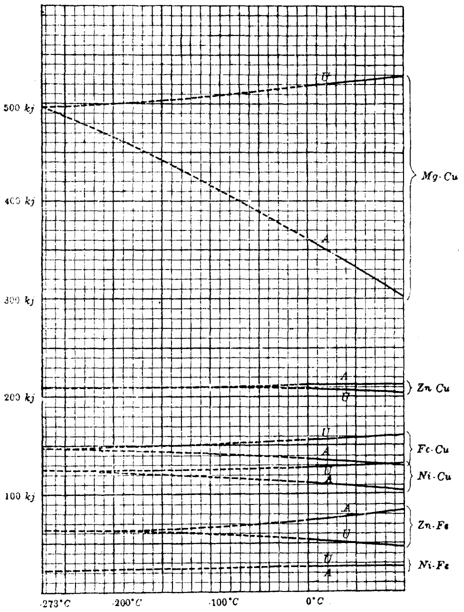


Fig. 2.
U = Reaktionswärme, A = elektrische Energie; die Ordinaten stellen Energien, die Abscissen Temperaturen (C°.) dar.

Beim Extrapolieren der verschiedenen Linien ergiebt sich klar, dass jedes Paar auf einen Punkt in der Nähe des absoluten Nullpunktes zuzustreben scheint. Diese Thatsache darf nicht überraschen; in der That ist ein solches Resultat eine notwendige Folge der Gleichung von Helmholtz, in der $A - U = 0$ wird, wenn $T^0 = 0^0$. Das Interesse konzentriert sich auf den Umstand, dass U immer mit der Temperatur wächst, wenn A abnimmt und umgekehrt.

Es sei bemerkt, dass, um den absoluten Nullpunkt zu erreichen, diese Linien nicht genau gerade, sondern schwach gekrümmt sein müssen; wenigstens die Linien für die freie Energie. Dies ist ganz natürlich; denn wenn U stetig mit der Temperatur wächst, während A sich vermindert, wird $U - A$ in einem Verhältnisse wachsen, das grösser ist als dasjenige infolge der alleinigen Änderung von A. Daher wird $\frac{A - U}{T} = \frac{\partial A}{\partial T}$ ebenfalls wachsen, wenn die Temperatur steigt. $\frac{\partial A}{\partial T}$ könnte konstant sein, oder $A : I$ in einer linearen Beziehung stehen nur im Falle der Konstanz von U. Thatsächlich ist es nach den Ergebnissen von Bugarszky erlaubt, zu schliessen[1]), dass der Temperaturkoëffizient bei 30° im Mittel ungefähr 3% höher ist als bei 10°. Natürlich sind genauere Messungen nötig, um eine präzise Kenntnis der Beziehungen zwischen den Temperaturkoëffizienten zu erhalten; und überdies werden sie für verschiedene Ketten verschieden sein.

[1]) Diese Berechnung ist auf alle Ketten, mit Ausnahme einer einzigen, für welche Bugarszky Daten angiebt, begründet. Die Merkurisulfidkette wurde wegen bekannter Unregelkeiten verworfen. Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 157 (1897).

Hosted by Google

Die vorangegangenen Berechnungen haben einzig und allein orientierenden Zweck. Qualitativ entsprechen alle Ergebnisse der anfangs aufgestellten Theorie. In jedem Falle, wo die Wärmekapazität sich vermindert, ist die entwickelte Wärme grösser als die Änderung der freien Energie. Aber in einigen Fällen ist der Unterschied sehr gross, und es steigt die Vermutung auf, dass vielleicht die Änderung der freien Energie wenigstens um ebensoviel kleiner ist als die Summe der anziehenden Energie, wie die Reaktionswärme grösser als diese Summe ist. Giebt es nun eine Methode, die Wärme, welche durch die Änderung der Wärmekapazität entwickelt wird, quantitativ zu bestimmen, um diese Frage zu prüfen? Wenn von der Änderung der freien Energie bewiesen werden könnte, dass sie gleich ist der Änderung der Gesamtenergie nach Anbringung einer Korrektur für Änderung der Wärmekapazität, dann würde die Annahme, dass dieses doppelte Resultat wirklich die anziehenden Energien darstellt, gänzlich gesichert sein. Wenn andererseits die entwickelte Wärme dann noch zu gross wäre, auch nach Korrektur wegen der Änderung der Wärmekapazität, dann würde man sicher annehmen können, dass die Änderung der freien Energie weniger als die Summe der Affinitäten beträgt.

Die Frage ist also ganz fundamental. Aber leider ist die genaue Berechnung, wieviel von der Wärmeenergie, die nötig gewesen ist, um das System vom absoluten Nullpunkte zu erwärmen, noch als Wärmebewegung da ist, und wieviel davon ausgegeben wurde, um die Atome zu trennen, und so als elektrische Energie angehäuft wurde, ganz unmöglich[1]). Doch kann die noch als Vibrationsthätigkeit vorhandene Wärme sicher nicht die Gesamtwärme übersteigen, welche in das System eingeführt wurde, und diese Gesamtwärme kann mit beträchtlicher Genauigkeit berechnet werden, wenn die spezifische Wärme von Eis bei sehr niedrigen Temperaturen genau bekannt ist.

Gegenwärtig muss wie gewöhnlich eine angenäherte Berechnung genügen. Nimmt man auf alle Umstände Rücksicht, so ist es kaum fassbar, dass mehr als 2500 Kilojoule an Wärmeenergie in das System: $Mg + CuSO_4 + 200\,H_2O$ so eingeführt worden sind, um es vom absoluten Nullpunkt auf 20° zu bringen. In diesem System aber, wie es in der Tabelle auf Seite 133 wiedergegeben ist, änderte sich die Wärmekapazität um 106 Mayer während der folgenden Reaktion, d. h. um 0·71 %. Diese Änderung, ganz abgesehen von irgendwelcher Wärme,

[1]) Boltzmann hat ausgerechnet, dass ungefähr die Hälfte der Energie für jeden Zweck benutzt werde, aber die Berechnungen beruhen auf zweifelhaften Annahmen. Sitzungsberichte der Wiener Akad. **63,** 11 (1871).

Hosted by Google

die von den betroffenen Affinitäten entwickelt werden könnte, sollte eine isotherme Veränderung von 0·71 % der anwesenden Wärmeenergie verursachen, d. h. höchstens $0{\cdot}0071 \times 2500 = 18$ Kilojoule[1]). Die thatsächliche Wärmeentwickelung über die freie Energie hinaus ist jedoch 170 Kilojoule, eine weit grössere Zahl als der berechnete Wert. Andere Kombinationen bieten dasselbe Ergebnis; in allen Fällen, wo osmotische Erscheinungen keine Störung verursachen, bleibt der grösstmögliche Betrag der entwickelten Wärme hinter dem Ausfall an freier Energie zurück. Es stehen nun zwei Auswege offen: entweder stellt die freie Energie nicht völlig die „Anziehungsenergie" dar, oder aber die entwickelte Wärme ist zu gross, um der „Anziehungsenergie" zu entsprechen, auch nach Anbringung einer Korrektur für die Änderung der Wärmekapazität.

Ehe wir weiter gehen, ist es nötig, einen oben gebrauchten Ausdruck, die „Anziehungsenergie", genau zu definieren. Das Wort „Anziehungsenergie" soll benutzt werden, um die Summe von Arbeit darzustellen, welche von allen denjenigen Tendenzen verrichtet werden, die eine positive Anziehung ausüben. Als solche Tendenzen mögen drei aufgeführt sein: rein chemische Anziehung oder „Chemismus" (diejenige Anziehung, die im Chlorgase Chlor an sich selbst bindet), Gravitation (welche hauptsächlich für die schweren Metalle wichtig zu sein scheint) und elektrische Anziehung; aber wenn irgend eine andere Anziehungstendenz existiert, so soll sie mit eingeschlossen sein.

In der vorläufigen Studie über die Erscheinungen der Änderung des Atomvolums wurde von der möglichen Analogie zwischen einem Atom und einer elastischen Gaskugel Gebrauch gemacht, bei welcher jeder Anteil des eingeschlossenen Gases eine Anziehung auf jeden Anteil einer ähnlichen Kugel ausüben sollte. Der weitere Gebrauch dieser Analogie ermöglicht es, auch die Beziehung zwischen freier und Gesamtenergie in einer plausiblen Weise klar zu machen. Die Anschauung muss indessen etwas modifiziert werden, in dem Masse, wie sie eingehender und konkreter wird; denn da die Temperatur der Gaskugel voraussetzungsgemäss auf die Bewegung der Molekeln in ihr Einfluss hat, so müssen wir uns denken, dass die Temperatur eines Atoms auf der elastischen körperlichen Oszillation des grösseren Teils seiner Substanz beruht.

[1]) Diese Berechnung beruht auf der Annahme, dass die Wärmekapazitäten der reagierenden Stoffe und der Produkte sich mit Änderung der Temperatur in der gleichen Weise ändern. Die Annahme ist freilich unsicher, sie entspricht aber wahrscheinlich annähernd den thatsächlichen Verhältnissen.

Hosted by Google

Treffen zwei solche elastische Kugeln im Raume aufeinander, so werden sie einander komprimieren. Wenn keine adhäsive Tendenz sie aneinander zu heften bestrebt ist, würden sie sofort mit ihren ursprünglichen Geschwindigkeiten wegfliegen. Eine Richtungsänderung ausgenommen, würde ihr Zustand derselbe sein, als hätten sie sich gar nicht getroffen; es würde eine Verletzung weder des ersten noch des zweiten thermodynamischen Grundgesetzes vorliegen.

Wenn andererseits irgend eine anziehende oder adhäsive Tendenz sie veranlasste, dauernd und nicht umkehrbar aneinander zu kleben, so würden sie in einer innerlichen Oszillation fortfahren, deren Energiezuwachs[1]) ein direktes Mass der Kompressionsenergie wäre. Aber der Oszillationszuwachs würde sich als eine Entwickelung von Wärme darstellen.

Wir wollen jetzt annehmen, dass, anstatt eines irreversiblen Anprallens, die beiden hypothetischen Kugeln durch einen äusserlichen Mechanismus festgehalten werden, wodurch sie dasselbe gemeinsame Gleichgewicht allmählich erreichen und so die Energie nutzbar machen, welche sonst in Oszillationen als äussere Arbeit aufgetreten wäre. Man kann sich vorstellen, dass auf diese Weise alle Oszillationen vermieden werden können, in welchem Falle keine Wärme entwickelt werden würde, und das Äquivalent der Energie, welche sonst die Oszillationen verursacht hätte, von dem Mechanismus für irgend einen äusseren Zweck verwendet werden würde. Die Daniellsche Kette, oder besser die Kombination Nickel—Eisen, mag als Beispiel einer solchen Auffassung dienen.

Es folgt daraus jedoch nicht notwendig, dass der Mechanismus im stande wäre, alle Anziehungsenergie auszunutzen, mit anderen Worten, dass er im stande wäre, einen Betrag an äusserer Arbeit zu erzeugen, der der Wärme äquivalent sein würde. Thatsächlich lässt die Verzerrung beider Atome, die durch ihre gegenseitige Kompression verursacht wird,

[1]) Das heisst, der Überschuss von Energie über ihren ursprünglichen Gehalt an fortschreitender Energie, ehe sie einander beeinflussen. Man könnte annehmen, dass eine völlig symmetrische elastische Kugel beim Anprall eine andere umkehrbar zurückwerfen würde, selbst wenn Anziehung zwischen beiden bestünde. Ein Beispiel dafür ist der Anprall einer vollkommen elastischen Kugel an einer vollkommen elastischen Fläche unter dem Einflusse der Schwerkraft: ihre Oszillationen würden ununterbrochen weiter dauern. Wenn jedoch das eine oder andere der beiden Atome als der Gestalt nach unregelmässig betrachtet werden kann, so ist klar, dass der Stoss in viele Kreuz- und Quervibrationen aufgeteilt werden kann, dass die Energie, welche sonst zum Zurückwerfen benutzt worden wäre, zerstreut wird. Es würde Wärme entwickelt werden, und die Vereinigung würde dauernd sein. Es ist möglich, dass dieser Mangel an Asymmetrie beim Atom der Grund ist, weshalb einfache reine Stoffe nicht reagieren, sondern dass dazu die katalytische Wirkung eines dritten Stoffes wie Wasser nötig ist.

Hosted by Google

einen Verbrauch von Energie innerhalb des Atoms erwarten; es würde daher weniger für äussere Arbeit verfügbar sein. Solche Verzerrungen würden natürlich darauf hinzielen, die Wärmevibration einzuschränken und daher die Wärmekapazität zu vermindern. Man könnte daher voraussagen, dass, wenn ein Verlust von Wärmekapazität im System vorhanden ist, die freie Energie nicht gleich der Anziehungsenergie sein kann, und dass etwas von der Anziehungsenergie unvermeidlich als Wärme auftreten muss, die nicht für äussere Arbeit verfügbar ist. In Buchstaben: es würde nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik sein:

$$\mathfrak{C} = A' + \mathfrak{P},$$

worin $\mathfrak{C}$ die chemische Anziehungsenergie, A' die freie Energie und $\mathfrak{P}$ diejenige Energie darstellt, die nötig ist, um eine Verminderung der Wärmekapazität hervorzubringen.

Andererseits kann man annehmen, dass die Vibrationsthätigkeit der Wärmeenergie fortwährend bestrebt ist, die Einschränkungen, die sie durch gewisse Umstände erfährt, zu übertreffen. Wenn daher im Verlaufe einer chemischen Änderung Gelegenheit zu einer Vergrösserung der Wärmekapazität gegeben ist, so kann diese Wärmeenergie im stande sein, äussere Arbeit zu leisten, die noch hinzukommt zu derjenigen, welche von der chemischen Affinität allein geleistet würde. Das Ergebnis würde sein: eine Reaktion mit Abkühlung und ein Überschuss an freier Energie. Dieses Verhalten würde keine Verletzung des zweiten Hauptsatzes enthalten, denn das Gesetz besagt einzig, dass Wärme nicht *von selbst* bei konstanter Temperatur Arbeit leisten kann.

Es stimmt also die Hypothese kompressibler Atome nicht nur mit den gewöhnlichen Anwendungen der zwei Energiegesetze überein, sondern giebt auch ein fassbares Bild von der Ursache der neu entdeckten Beziehung zwischen $\frac{\partial U}{\partial T}$ und $\frac{\partial A}{\partial T}$.

Es ist nutzlos, auf Grund der vorhandenen Daten die Berechnung der mathematischen Beziehung zwischen $\frac{\partial U}{\partial T}$ und $\frac{\partial A}{\partial T}$ vorzunehmen, oder weiter in den Mechanismus der Änderung einzudringen. Wenn genauere Zahlen erhalten sein werden, kann es möglich sein, zu definierten Schlüssen zu gelangen. Könnte die Volumkontraktion während der Vereinigung einzig im Lichte der genauen Bestimmung der vorkommenden Kompressibilitäten interpretiert werden, so hat es den Anschein, als ob diese Kontraktion ein genaueres Mass der Affinität ist, als die Änderung sowohl der freien wie der Gesamtenergie.

Die vorausgegangenen Thatsachen und Überlegungen scheinen zu

Hosted by Google

dem Schlusse zu führen, dass die Änderung der freien Energie eines Vorganges nicht thatächlich die bei dem Vorgange wirksame Anziehungsenergie darstellt, wenn nicht die Wärmekapazität des Systems während der Reaktion unverändert bleibt. Wenn sich die Wärmekapazität während der Reaktion vermindert, ist die freie Energie kleiner als die Affinität und umgekehrt.

Dieser Schluss ist der gewöhnlichen Meinung entgegengesetzt. Ist er sicher, dann zeigt er, dass die Änderung der freien Energie kein besserer Führer zur Affinität ist, als die bei der Reaktion entwickelte Wärme, selbst wenn keine Konzentrationswirkung vorhanden ist. Die freie Energie scheint eher den übrigbleibenden Rest darzustellen, den man nach Abziehen der Widerstandsenergie von der Anziehungsenergie erhält. Nur wenn die Wärmekapazität sich während einer Reaktion nicht ändert, können wir annehmen, dass die Anziehungsenergie, die Änderung der freien Energie und die Reaktionswärme gleich sind. Eine Folge dieser Gleichheit ist dann, dass die Anziehungsenergie, wie die Änderung der freien und gesamten Energie, sich nicht mit der Temperatur ändern können, wenn die Wärmekapazität invariabel ist.

Es ist natürlich wahr, dass die Änderung der freien Energie die gesamte resultierende Wirkung ist, die bestimmt, ob eine Reaktion statthat oder nicht. Um die Frage in einer anderen Weise zu stellen, so scheint die vorliegende Überlegung eine Grundlage darzubieten, die Energieänderung in zwei Komponenten zu zerlegen; eine stellt die Summe aller anziehenden Energien dar und die andere eine Widerstandstendenz, welche mit der Verminderung der Wärmekapazität verknüpft ist. Es scheint mir, dass weiteres Licht auf die Frage der atomistischen Energien einzig und allein mit Hilfe einer solchen Analyse derjenigen zusammengesetzten Wirkungen erhalten werden kann, welche die Thermodynamik zufrieden ist nicht getrennt zu haben.

Die Ergebnisse dieses Teils der vorliegenden Arbeit können nocheinmal in folgende Sätze zusammengefasst werden:

Wenn die Wärmekapazität eines Systems sich während einer Reaktion nicht ändert, und Konzentrationseinflüsse ausgeglichen sind, so sind die Änderungen der freien und der gesamten Energie gleich und von der Temperatur unabhängig, und man kann annehmen, dass jede die gesamte „Anziehungsenergie“ darstellt — ein Ausdruck, der Gravitations- und elektrische Anziehung sowohl, wie rein chemische Anziehung vereinigt.

Hosted by Google

Ändert sich andererseits die Wärmekapazität eines Systems, so scheint es vernünftig, anzunehmen, dass die „Anziehungsenergie" zwischen den Änderungen der freien und der gesamten Energie liegt, indem die eine zu gross und die andere zu klein erscheint.

2. Systeme mit merklichen Konzentrationswirkungen.

Es wurde schon mehr als einmal auf die Arbeit des osmotischen oder Gasdruckes hingewiesen, die aus Unterschieden in der Konzentration resultiert. Sogar in den günstigsten, oben gegebenen Fällen muss dieser verändernde Einfluss eine kleine, wenn auch zu vernachlässigende Wirkung gehabt haben. Das vorliegende Kapitel wird zeigen, wie gering der Fehler vermutlich gewesen sein mag, und wird ferner die Art und Weise seiner Wirkung in anderen Fällen darlegen. Es ist aus den Werken von Helmholtz, Nernst u. a. wohlbekannt, dass in verdünnten Lösungen das Potential, welches auf dem Unterschiede der Konzentrationen beruht, angenähert durch die Gleichung:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

dargestellt wird, wenn die Reaktion bei konstantem Volum stattfindet. Sind die Lösungen so verdünnt, dass keine Reaktionswärmen auftreten, dann stellt diese Gleichung sehr nahe das wirkliche Potential dar. Der Einfluss einer veränderlichen Wanderungsgeschwindigkeit braucht für die gegenwärtige Überlegung nicht in Betracht gezogen zu werden.

Die Wirkung dieser osmotischen Arbeit auf das elektrische Potential von Ketten, wo eine Wärme produzierende Affinität ebenfalls thätig ist, lässt sich nach den vorausgegangenen Überlegungen am besten beobachten bei solchen Ketten, die keine Änderung der Wärmekapazität während des betreffenden Vorganges aufweisen. Solche Zellen sind z. B. diejenigen, bei denen einfach eine Verdünnung von Amalgamen stattfindet; sie nehmen daher eine grosse theoretische Wichtigkeit für sich in Anspruch. Meyer[1]) war der erste, der sorgfältig Ketten von diesem Typus mass; aber noch genauere und bezeichnendere Messungen sind inzwischen von Richards und Lewis[2]), und Cady[3]) unter der Leitung von Bancroft angestellt worden.

Die Ergebnisse von Cady sind besonders leicht zu interpretieren, da er mit festem Amalgam arbeitete, welches eine grosse Verdünnungs-

---

[1]) Diese Zeitschr. **7**, 477 (1891). [2]) Diese Zeitschr. **28**, 1 (1899).

[3]) Journ. Phys. Chem. **2**, 551 (1898).

Hosted by Google

wärme sogar bei sehr verdünnten Lösungen besitzt. Er fand, dass die elektrische Energie der Kette:

$$Na\,.\,20{\cdot}2\,Hg - Na\,86{\cdot}7\,Hg$$

gleich war der Summe zweier Grössen, der osmotischen Arbeit und der Verdünnungswärme. Mathematisch ausgedrückt heisst das:

$$n\pi F_0 = RT\ln\frac{c_1}{c_2} + U,$$

wo πF_0 die elektrische Energie, c_1 die Konzentration des Quecksilbers in dem stärkeren Amalgam, c_2 diejenige in dem verdünnteren, und U die Verdünnungswärme (135 Kal. pro Grammatom) bedeutet. Er zeigte, dass die elektromotorische Kraft unabhängig sei von dem Lösungsmittel zwischen den beiden Amalgamen und der Konzentration des gelösten Elektrolyten, sondern allein von den Amalgamen und der Valenz. U erwies sich zwischen den Temperaturen 4 und 22° als konstant.

Dieses Ergebnis ist von der grössten Wichtigkeit, und in Beziehung gesetzt zu den vorangehenden Betrachtungen über die Wärmekapazität scheint es eine neue Einsicht in den Mechanismus der elektrischen Energie zu bieten. Diese Energie muss als die Summe von wenigstens zwei Grössen angesehen werden; erstens der freien Energie der chemischen Reaktion, die in Cadys Fällen zufällig gleich der Gesamtenergie war, da die Wärmekapazitäten sich nicht änderten, und zweitens der wirksamen osmotischen Energien. Nur wenn die Wärmekapazität konstant ist, ist die Änderung der freien Energie einer chemischen Reaktion gleich der Gesamtenergie, daher ist im allgemeinen Cadys Befund:

$$n\pi F_0 = RT\ln\frac{C_1}{C_2} + U$$

nur auf solche Fälle anwendbar. Vermindert sich die Wärmekapazität während der Reaktion, so wird das zweite Glied des Ausdruckes grösser sein als das erste und umgekehrt. Diese Möglichkeit wurde von Cady nicht in Betracht gezogen.

Das Auskommen all dieser induktiven Überlegungen ist wesensgleich mit dem von Lewis[1]) deduktiv erhaltenen Ergebnis. Er fand, dass aus dem ersten und zweiten Hauptsatze der Thermodynamik und den Gasgesetzen mit Hilfe einiger weniger Annahmen die folgende Gleichung abgeleitet werden kann:

$$A = RT\ln\frac{c_0^{n_0}\ldots\ldots}{c^n\ldots\ldots} + U - T\int_T^T\frac{K_0 - K}{T}\,dT + HT.$$

[1]) Diese Zeitschr. 38, 364 (1901).

Hosted by Google

In dieser Gleichung bezeichnet K die Wärmekapazität und H die Summe einiger Integrationskonstanten. Da es in vielen Fällen unmöglich ist, die letzten beiden Ausdrücke praktisch zu bestimmen, so können wir sie vereinigen und schreiben:

$$A = RT \ln \frac{c_0^{n_0} \cdot \cdot \cdot \cdot}{c'' \cdot \cdot \cdot \cdot} + U - f(K, T).$$

In Worten: die verfügbare Energie einer Reaktion ist gleich der Summe der Konzentrationswirkung und der entwickelten Wärme, vermindert um eine Grösse, die teilweise von der Änderung der Wärmekapazität abhängt.

Das ist qualitativ dasselbe Resultat der Überlegungen, die rein auf dem Experiment basierten. In einer Hinsicht ist der experimentelle Schluss noch ausführlicher als der theoretische, nämlich darin, dass der erstere das völlige Verschwinden des letzten Ausdruckes anzeigt, sobald die Wärmekapazität des Systems sich während der Reaktion nicht ändert, während die theoretische Gleichung noch eine unbekannte Integrationskonstante in diesem Falle enthält.

Eine klarere Einsicht in die Dinge kann möglicherweise erhalten werden, wenn man die Gleichung in der folgenden Form schreibt, in welcher $\mathfrak{C}$ den wahren, wenngleich unbekannten Wert der Anziehungsaffinität, und $\mathfrak{P}$ die Arbeit darstellt, die nötig ist, um die Wärmekapazität zu ändern:

$$A = RT \ln \frac{c_0^{n_0} \dots}{c'' \dots} + [\mathfrak{C} - \mathfrak{P}].$$

Wie Lewis schon von der deduktiven Seite her auseinandergesetzt hat, müsste die Gleichung von Nernst für die Einzelpotentialdifferenz einer reversiblen Elektrode auf Grund dieser Schlüsse offenbar umgeschrieben werden. Der Nernstsche Lösungsdruck P muss nicht allein die Konzentrationswirkung umfassen, sondern auch die Wirkung der freien Energie, die auf der Affinität der festen Elektrode gegen die Lösung beruht. Lewis führt auch einen Faktor ein, der die Natur des Lösungsmittels in der Zelle decken soll. Obgleich dies notwendig sein mag, so ist es doch wahrscheinlich, dass der Wert von $\mathfrak{C}$ die Wirkung einer Änderung des Lösungsmittels schon einschliesst. Letzteres ist in Wahrheit bei weitem der wichtigste Teil der Reaktion. Für den vorliegenden Zweck ist es am besten, diese Wirkung nicht in den unbestimmten und umfänglichen Ausdruck P aufzunehmen, sondern diesen in seine zwei wichtigen Teile zu zerlegen, nämlich:

$$n\pi F = RT \ln \frac{P}{p} = RT \ln \frac{p' z}{p}$$
$$= RT \ln \frac{p'}{p} + RT \ln z.$$

Hosted by Google

In dieser Gleichung stellt p' die wahre Konzentrationswirkung oder den „thermischen Druck"[1]) des reinen Metalls dar, und z repräsentiert eine imaginäre Druckwirkung der Affinität (das „physikochemische Potential" genannt, in einer neulichen Abhandlung über die treibende Energie[2])). Der Ausdruck $RT \ln z$ giebt natürlich die äussere Arbeit $\mathfrak{C} - \mathfrak{P}$ wieder, die von der Affinität geleistet werden kann, und möge aus Gründen der Kürze mit A' bezeichnet werden, entsprechend der Gleichung auf S. 142. Dann wird:

$$n\pi F = RT \ln \frac{p'}{p} + A'.$$

Ändert sich die Wärmekapazität nicht, so ist $\mathfrak{P} = 0$ und $A' = \mathfrak{C} = U$, und die Gleichung reduziert sich auf das von Cady gefundene Resultat.

Mit Hilfe dieser Gleichung ist es möglich, viele Beziehungen zu begreifen, welche sonst unerklärbar sein würden.

Bei gleicher Ionenkonzentration würde $RT \ln \frac{p'}{p}$ nahezu für alle Metalle gleich sein. Zwar sind wir noch ungewiss über den wahren Wert von p', denn das sogenannte Massenwirkungsgesetz gilt häufig nicht für zu konzentriertes Material; aber eine grosse Änderung in p' würde noch keine ernstliche Änderung in seinem Logarithmus verursachen.

Ziehen wir die fünf schon benutzten Metalle in Betracht, und nehmen wir an, dass der Druck ganz allgemein proportional dem Volum ist, und setzen wir ferner voraus, dass eine normale Lösung des Sulfats jedes dieser Metalle zu ungefähr ein Viertel ionisiert ist (4 Liter enthalten dann ein Grammion), so fällt der Wert von $RT \ln \frac{p'}{p}$ zwischen die Grenzen $RT \ln \frac{4000}{6{\cdot}7}$ beim Nickel und $RT \ln \frac{4000}{13{\cdot}3}$ beim Magnesium. Bei 20° betragen diese Werte $2{\cdot}43 \ln 600 = 15{\cdot}6$ Kilojoule und $2{\cdot}43 \ln 300 = 13{\cdot}8$ Kilojoule. Es ist also das Gebiet zwischen den Extremen nur 2 Kilojoule, ein Betrag, der nicht grösser ist als der mögliche Bestimmungsfehler der Reaktionswärmen in einigen Fällen. Im Mittel ist die Konzentrationsenergie (oder die Druckenergie) einer Metallelektrode in einer normalen Lösung des Sulfats wahrscheinlich ungefähr 15 Kilojoule pro Grammatom.

Die einzigen, neueren, genügenden Daten, die mir bekannt sind,

---

[1]) Lewis, Proc. of Royal Soc. **36,** 145 (1900); Diese Zeitschr. **35,** 343 (1900).

[2]) Richards, Proc. Am. Acad. **35,** 477 (1900). In dieser Abhandlung hat man von der Erörterung der Beziehung zwischen c und p abgesehen. Es ist keineswegs sicher, dass irgend etwas gewonnen ist, weder in der obigen Gleichung, noch in der Gleichung von Nernst, wenn diese chemische Energie als eine einfache Funktion der Temperatur angenommen wird.

Hosted by Google

und die die Konzentrationswirkung betreffen, sind die von Richards und Lewis[1]) in der schon citierten Abhandlung veröffentlichten. In dieser Arbeit wurde die elektromotorische Kraft infolge der Konzentrationswirkung bei Zink gegen eine einprozentige Lösung von Zink in Quecksilber zu 0·0585 bei 20° gefunden, und ebenso bei Kadmium 0·0615. Beim Verdünnen des Amalgams im Konzentrationsverhältnis 400:1, um einen Vergleich mit der oben ausgeführten Rechnung zu haben, würden noch 0·025 zu den elektromotorischen Kräften hinzukommen, was einem Gesamtpotential von etwa 0·085 Volt für die Verdünnung entsprechen würde. Die elektrische Energie ist dann $2 \times 96580 \times 0{\cdot}085 = 16{\cdot}4$ Kilojoule, d. i. ein Betrag, der ganz nahe den obigen Zahlen (14—15 Kilojoule), die theoretisch berechnet wurden, liegt.

Ausgedehntere Angaben dieser Art würden augenscheinlich höchst lehrreich sein; es ist unsere Absicht, solche Ketten experimentell in unserem Laboratorium in der nächsten Zeit zu untersuchen.

Anscheinend entsteht also die elektrische Energie der meisten umkehrbaren Elektroden hauptsächlich aus der Energie der Affinität, und nur ungefähr 16 Kilojoule pro g-Atom rühren vermutlich von einer Konzentrationsdifferenz zwischen dem reinen Metall und dem Ion her. Da überdies diese Konzentrationswirkung nicht sehr verschieden sein kann bei den verschiedenen Metallen, so wird kein grosser Fehler entstehen, wenn ein angemessenes Mehrfaches dieses Wertes von jedem abgezogen wird, um die freie Energie zu finden, die von der Affinität allein herrührt. Augenscheinlich würde dies Verfahren die Ergebnisse auf S. 133 ungeändert lassen, da der gleiche Betrag von jeder Elektrode abgezogen wurde.

Im Lichte dieser Thatsachen müssen wir einen angenäherten Parallelismus zwischen der elektromotorischen Kraft eines einzelnen Metalls in einer Salzlösung und der Ionisationswärme finden. Da überdies die Affinität des Metalles für das Wasser die Ursache der Ionisation zu sein scheint, muss auch die Bildungswärme des Hydroxyds und die Kontraktion, die während seiner Bildung eintritt, jedes einen Parallelismus mit jeder dieser Grössen aufweisen. Natürlich sind viele Unregelmässigkeiten, die, wie gezeigt wurde, von einer Änderung der Wärmekapazität und Veränderlichkeit der Kompressibilität herrühren, zu erwarten, und alles, was mit den vorhandenen Zahlen gemacht werden kann, ist, sie auf eine vergleichbare Grösse zu reduzieren, indem man

[1]) Diese Zeitschr. **28**, **1** (1899).

Hosted by Google

eine Konstante in jeder Reihe hinzufügt oder abzieht. Dies ist in der folgenden Tabelle gethan worden. Es ist darin ferner angenommen worden, dass die Hydratationswärmen von Kupfer, Silber- und Quecksilberoxyd gleich Null sind.

	Elektromot. Kraft	Elektrische Energie	Ionisations-wärme[1]	Bildungswärme des Hydroxyds minus 470 kj	Konkraktion, wenn $OH = 12$ ccm
	Volt	Kilojoule	Kilojoule	Kilojoule	ccm
$2K$	?	?	518	504	60·2
$2Na$	?	?	480	468	33·8
Mg	1·49	288	456	439	12·2
$^2/_3 Al$	1·28 ?	253	338	358	—
Mn	1·07	207	210	213	3·9
Zn	0·76	147	147	162	—
Cd	0·41	71	77	97	6·4
$2Tl$	0·36	69	7	6	—
$Fe^{\cdot\cdot}$	0·34	66	93	101	—
Co	0·23	44	71	81	5·0
Ni	0·23	44	67	70	—
Sn	0·16	31	14	101	—
Pb	0·15	29	2	26	—
$2H$	0	0	0	102	—
$^2/_3 Bi$	— 0·25	— 48	—	7	—
Cu	— 0·34	— 66	— 66	— 28	— ?
Hg	— 0·76	— 150	— 83	— 97	— ?
$2Ag$	— 0·81	— 156	— 106	— 159	— ?

Es ist augenscheinlich, dass im allgemeinen der erwartete Parallelismus existiert. Die Abweichungen sind nicht häufig genug, um diese Deutung der Thatsachen zu erschüttern. Dies ist besonders der Fall, da viele Abweichungen erklärt werden können. Die grosse Kompressibilität von Natrium und Kalium und ihre relativ starke Ausdehnung im Elementarzustande macht die beobachtete, relativ grössere Kontraktion bei ihnen plausibel. Andererseits ist Mangan unzweifelhaft ursprünglich in einem sehr komprimierten Zustande, indem seine grosse Selbstaffinität durch seinen ausserordentlich hohen Schmelzpunkt dargethan wird, und daher ist die Kontraktion bei der Bildung des Hydroxyds nicht so gross, als sich sonst erwarten liesse[2]). Viele andere Unregelmässigkeiten in dem angenäherten Parallelismus dieser vier Zahlenreihen können auf Grund der Grundsätze erklärt werden, die in dieser Abhandlung und den vorhergehenden auseinander gesetzt wurden, aber ehe nicht genauere Zahlen vorhanden sind, verlohnt ein näherer Vergleich nicht der Mühe.

In dieser Abhandlung wurden galvanische Ketten angewandt, als das bequemste Mittel, um die Änderung der freien Energie zu messen,

[1]) Ostwald, Grundriss 281 (1899). [2]) Diese Zeitschr. **40, 179** (1902).

Hosted by Google

und dabei die Beziehung dieser Grösse zur chemischen Affinität, der Änderung der Gesamtenergie, der Wärmekapazität und der Volumkontraktion zu prüfen. Es ist jedoch klar, dass alle Reaktionen, eingeschlossen physikalische, wie Verdampfung, dieselbe Beziehung darlegen könnten.

Als Beispiele der Wirkung einer Änderung der Wärmekapazität auf die freie Energie mögen die bekannten Erfolge und Mängel des Guldberg-Waageschen Gesetzes citiert werden. In den meisten Fällen, wo keine äussere Arbeit geleistet wird, gleichen die Konzentrationen sich aus, bis ihre vereinigte Wirkung der Summe der anderen Quellen der freien Energie gerade die Wage hält[1]). Von diesen die wichtigste, die Summe der betreffenden chemischen Affinitäten $\mathfrak{C}$, ist schon in einer früheren Abhandlung diskutiert worden; aber dieser muss jetzt die Änderung der freien Energie bei Änderung der Wärmekapazität folgen. Da dabei keine äussere Arbeit auftritt, so geht Gleichung auf S. 146 über in:

$$0 = RT \ln \frac{c_1 \ldots}{c_2 \ldots} - [\mathfrak{C} - \mathfrak{P}]^{2)},$$

oder:

$$RT \ln \frac{c_1 \ldots}{c_2 \ldots} = \mathfrak{C} - \mathfrak{P},$$

und daher:

$$\ln \frac{c_1 \ldots}{c_2 \ldots} = \frac{\mathfrak{C} - \mathfrak{P}}{RT} = \text{„}k\text{“}.$$

Offenbar wird dieser Wert nur konstant sein, wenn die Arbeit in Bezug auf die Änderung der Wärmekapazität und die chemische Affinität sich zu gleicher Zeit in derselben Weise ändern. In manchen Fällen kommt die gleichzeitige Änderung wirklich vor, besonders wenn die betreffenden Stoffe einander alle ähnlich sind, wie im Falle der Esterbildung oder der Verdünnung schwacher Säuren. Die geringe Änderung der Wärmekapazität in diesen Fällen genügt nicht, eine ernstliche Wirkung auf das Resultat hervorzurufen.

Der Betrag der Unregelmässigkeit ist oft zu klein, als dass er beobachtet werden könnte, aber es möge ein Beispiel gegeben werden, um die wirkliche Analogie mit dem Falle der galvanischen Zellen zu zeigen. Es ist nach den Beobachtungen von Berthelot, Saint-Gilles u. a. wohlbekannt, dass die Bildung von Äthylacetat aus äquivalenten Teilen Alkohol und Essigsäure eine Reaktion ist, die ein Gleichgewicht erreicht,

[1]) The Driving tendency of physicochemical reaction: Richards, Journ. Phys. Chem. 4, 385 (1900).

[2]) Da in diesem Falle $\mathfrak{C} - \mathfrak{P}$ in einer dem anderen Ausdruck entgegengesetzten Richtung wirksam ist, wird das Vorzeichen negativ sein.

Hosted by Google

wenn zwei Drittel umgesetzt sind. Das soll heissen: die Tendenz, in dieser Richtung zu gehen, ist grösser als die in der entgegengesetzten Richtung. Bei der Reaktion tritt jedoch Abkühlung ein, indem ungefähr 8 Kilojoule pro Mol absorbiert werden. Die einzig verfügbaren Angaben in Bezug auf die Wärmekapazität des Systems lehren, dass aber eine beträchtliche Zunahme, vielleicht 15 Mayer, in dieser wichtigen Grösse vorhanden ist, was gewöhnlich der Fall ist, wenn Wasser bei einer Reaktion gebildet wird. Wäre diese Zunahme nicht, so würde die Reaktion wahrscheinlich eine solche mit Erwärmung, anstatt eine mit Abkühlung sein. Wir haben somit an einer exothermen Reaktion (exotherm in dem Sinne, dass chemische Energie in Wärme verwandelt wird) die Anomalie, dass eine Abkühlung eintritt, weil die Wärmekapazität in noch grösserem Masse wächst.

Bei starken Elektrolyten sind die Abweichungen ausgeprägter. Verdünnung erzeugt gewöhnlich eine ununterbrochene Abnahme der Wärmekapazität. Eine Abnahme der Wärmekapazität aber scheint den Verbrauch von verfügbarer Energie $\mathfrak{P}$ zu bedingen, damit eine Verminderung von $\mathfrak{E} - \mathfrak{P}$ und eine solche auch in dem „konstanten" Gleichgewichtsverhältnis $\ln \frac{c_1 \cdots}{c_2 \cdots}$. Das bedeutet einen Zuwachs der „Konstanten" $\ln \frac{c_2 \cdots}{c_1 \cdots}$. Dies entspricht qualitativ den Thatsachen, denn Rudolphi[1]) fand, dass beim Multiplizieren des normalen Gleichgewichtsverhältnisses $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}$ mit einer direkten Funktion des Volums ($\sqrt{V}$) eine Formel erhalten wurde, welche die Thatsachen genauer umfasste. Bancroft[2]) hat die variable Natur dieses Exponenten festgestellt — eine Veränderlichkeit, die nach der gegenwärtigen Untersuchung nur erwartet werden konnte.

Im Lichte dieser Betrachtungen leuchtet es ein, dass weder Massenwirkungsgesetz, Dampfdruck noch Gefrierpunkt genaue Werte für den Betrag der elektrolytischen Dissociation geben können. Da die Leitfähigkeit durch veränderliche Wanderungsgeschwindigkeit beeinflusst wird, so ist dieselbe ebenfalls unzuverlässig. Darum hat es den Anschein, dass in der neuerlichen unerwünschten Polemik über diesen Gegenstand jeder von den Beteiligten teilweise recht und teilweise unrecht hat. Nichtsdestoweniger erscheint es mir sehr unrichtig, diese nützliche und Licht bringende Hypothese ganz zu verwerfen, obgleich wir noch nicht die Daten zur genauen Bestimmung des Dissociationsgrades haben.

---

[1]) Rudolphi, Diese Zeitschr. **17**, 385 (1895).
[2]) Diese Zeitschr. **31**, 188 (1899).

Hosted by Google

Beim Differenzieren der Gleichgewichtsgleichung:

$$\ln \frac{c_1^{n_1} \cdots}{c_2^{n_2} \cdots} = \frac{\mathfrak{C} - \mathfrak{P}}{RT}$$

wird die Gleichung von van't Hoff nur dann erhalten, wenn $\mathfrak{P} = 0$ ist, d. h. wenn die Wärmekapazität während der Reaktion ungeändert bleibt. Daher bedeutet offenbar die Gleichung von van't Hoff, auch in differenzierter Form, eine Annäherung von nur demselben Genauigkeitsgrade als die Berthelotsche Regel, und ihre Abweichungen von einer strengen Erfüllung hängen von demselben verändernden Umstande ab. Diese Thatsache wurde schon teilweise von Lewis in einer schon citierten Arbeit aus theoretischen Gründen abgeleitet.

Ehe nicht genauere Zahlen in Bezug auf die Wärmekapazität erhalten worden sind, ist es nutzlos, diese Seite der Frage weiter zu verfolgen, so wichtig sie auch erscheint.

Das Studium der vorangehenden Daten zeigt mit einem Male den Grund, weshalb Berthelots „Regel der maximalen Arbeit" in so vielen Fällen gültig ist. Wenn irgend die Änderung der Wärmekapazität zu vernachlässigen ist, scheint die Änderung der Gesamtenergie sowohl die Änderung der freien Energie als auch der Anziehungsaffinität darzustellen. In den meisten Fällen einfacher Reaktionen ist die Änderung der Wärmekapazität sehr klein, und in solchen Fällen stimmt Berthelots Regel. — Sogar bei einer solch intensiven Reaktion, wie die Einwirkung von Magnesium auf Bleioxyd es ist, ändert sich die Wärmekapazität nur um ungefähr 6 Mayer pro Grammmolekel, was wahrscheinlich keine grössere Differenz zwischen der Änderung der freien Energie infolge der Affinität und der Änderung der Gesamtenergie verursachen könnte als 10 Kilojoule, wie man aus den Zahlen auf Seite 133 entnehmen kann. Dies ist in Bezug auf die gesamte Reaktionswärme (392 Kilojoule) eine so kleine Grösse, dass sie bei einem angenäherten Vergleiche nicht in Betracht käme. Treten bei so einfachen Reaktionen Konzentrationswirkungen auf, so ist klar, dass die Reaktionswärme die Affinität angenäherter darstellt als die Änderung der gesamten freien Energie, obgleich sie natürlich nicht die Tendenz einer Reaktion, vor sich zu gehen, ausdrückt. Die freie Energie einer Reaktion ist diejenige, welche äussere Hindernisse überwindet, und daher die Änderung befähigt, überhaupt vor sich zu gehen. Die Reaktionswärme scheint in erster Linie von der Affinität herzurühren, aber ihre Grösse wird durch die Änderung der Wärmekapazität modifiziert. Es kann daher eine Reaktion mit Abkühlung aus zwei Ursachen eintreten; erstens durch Verlust von Affinitäten infolge einer übermächtigen Konzentrations-

Hosted by Google

wirkung, die gegen jene Affinitäten thätig ist; dabei ist A positiv in dem Ausdrucke: $A = RT \ln \frac{c_0^{n_0}}{c^n} - A'$; und zweitens durch plötzliche Vergrösserung der Wärmekapazität während der Reaktion, welche eine Verminderung der Temperatur ohne Änderung der vorhandenen Wärmemenge verursacht. Die erstere dieser Abkühlungsursachen ist endotherm in dem Sinne, dass Wärmeenergie verschwindet; die letztere ist aber nicht notwendig, obgleich sie natürlich immer eine Abkühlung zu erzeugen strebt. Die letztere Reaktionsform mag „pseudo-endotherm" genannt werden.

Physikalische Reaktionen, die eine Zustandsänderung, wie z. B. Verdampfung enthalten, können in ähnlicher Weise interpretiert werden. Die Ausdehnung der Überlegung darauf würde auf die Troutonsche Regel[1]) einiges Licht werfen, indem sie die angenäherte Regelmässigkeit erklärte und die Ursache der Abweichungen aufwiese. Sie würde ferner Einsicht gewähren in die Beziehung zwischen dem flüssigen und dem dampfförmigen Zustande. Für jetzt muss die Besprechung jedoch aufgeschoben werden. Diese und viele andere Ausblicke der neuen kinetischen Auffassung sollen in der nächsten Zukunft in einer weiteren Abhandlung betrachtet werden.

Zusammenfassung.

Die in dieser Abhandlung erhaltenen Folgerungen sind unten zusammengefasst. Die ersten sechs sind Verallgemeinerungen auf Grund von Thatsachen, deren Sicherheit nur durch die Zahl der zugänglichen Fälle begrenzt ist. Nur eine Ausnahme ist aufgefunden worden, und die wahrscheinliche Nichtumkehrbarkeit dieser Reaktion macht ihren Einfluss zu nichte. Die letzten Punkte enthalten hypothetische Schlüsse, die auf den vorstehenden Betrachtungen aufgebaut sind. Es kann sein, dass die unten aufgeführten Schlüsse nur weitere Annäherungen sind, in welchen zukünftig mancherlei Ausnahmen gefunden werden; aber die wesentliche Übereinstimmung so mancher Thatsachen scheint doch anzuzeigen, dass sie wenigstens Schritte in der richtigen Richtung bedeuten.

1. In einer Reaktion, bei welcher Konzentrationswirkungen eliminiert worden sind, und wo die gesamte Wärmekapazität während der Reaktion konstant bleibt, sind die Änderung der freien Energie und die entwickelte Wärme einander gleich.

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **1**, 351. 989 (1891).

Hosted by Google

2. Vermindert sich die Wärmekapazität eines solchen Systems während einer Reaktion, so ist die entwickelte Wärme grösser als die Änderung der freien Energie.

3. Vermehrt sich die Wärmekapazität eines solchen Systems während einer Reaktion, so ist die entwickelte Wärme geringer als die Änderung der freien Energie.

4. Wenn zu diesen Tendenzen noch ein unausgeglichener osmotischer oder Gasdruck kommt, giebt dieser Druck seinen Anteil an Arbeit algebraisch zur Änderung der freien Energie, wie sie in den drei vorhergehenden Paragraphen angegeben wurde, nach der Gleichung:

$$A = RT \ln \frac{c_1 \dots}{c_2 \dots} + A' = RT \ln \frac{c_1 \dots}{c_2 \dots} + U - f(\Delta K).$$

5. So ist in einer komplizierten Zelle, die Niederschläge enthält, die Änderung der freien Energie, welche die Tendenz der Reaktion stattzufinden darstellt, keineswegs ein Mass der betreffenden Anziehungsenergie, sondern diese ist von mindestens zwei modifizierenden Umständen überdeckt.

6. Die Thatsache, dass bei vielen Reaktionen die Änderung der Wärmekapazität klein ist, und die Konzentrationswirkung beinahe ausgeglichen, bietet eine Erklärung für die häufige Gültigkeit der Berthelotschen „Regel der maximalen Arbeit".

7. Es wird ein Unterschied zwischen endothermen und pseudoendothermen Reaktionen gemacht.

8. Wenn die Änderung der Gesamtenergie um die wegen Änderung der Wärmekapazität veränderte Wärmeenergie korrigiert werden könnte, könnte ein Mass der gesamten Affinitäten gewonnen werden, denn in diese Wärme gehen die osmotischen Tendenzen nicht ein.

9. Wenn dieselbe Volumkontraktion, die bei der Vereinigung eintritt, an den nicht vereinigten Faktoren erzeugt werden könnte, mittels eines äusseren Druckes unter ähnlichen Bedingungen, würde die angewandte Arbeit ein weiteres Mass für die Gesamtaffinität darstellen.

10. Bei Abwesenheit einer Konzentrationswirkung liegt die „Anziehungsenergie" einer gegebenen Reaktion wahrscheinlich zwischen der Änderung der freien Energie und der Änderung der Gesamtenergie.

11. Es wurde gezeigt, dass die Hypothese kompressibler Atome eine fassliche Erklärung dieser Thatsachen darbietet, und dass diese den beiden Energiegesetzen nicht widerspricht.

Cambridge, Mass., Juni 1902.

Hosted by Google

Die Löslichkeit des roten und gelben Quecksilberoxyds und seine Dissociation.

Von

Karl Schick.

(Mit 1 Figur im Text.)

[Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen (Elektrochemischen) Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

Einleitung.

Das rote und gelbe Quecksilberoxyd sind schon Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen. Die ersten Arbeiten darüber rühren von Bineau, Wallace, Boudet und Millon her. Bineau findet, dass ein Teil gelbes und rotes Oxyd in 20000—30000 Teilen Wasser löslich ist[1]); Wallace dagegen stellt fest, dass sich ein Teil gelbes Oxyd bei längerem Stehen in 200000 Teilen, beim Kochen und beim Erkalten in 125000 Teilen löst[2]).

Bis noch vor kurzem hielt man die beiden Stoffe für isomer, und zwar einmal wegen der verschiedenen Farbe und dann wegen der bei Messung der E.K. gefundenen Unterschiede. So hatten die beiden Forscher Glazebrook und Skinner[3]) gefunden, dass in dem Gouy-Normalelement, das folgende Anordnung hat:

$$Hg—HgO—{}^1/_{10}\,\%\ ZnSO_4\text{-Lösung}—Zn,$$

die E.K. des Elementes, in dem rotes Oxyd am Boden liegt bei 12° = 1·384 Volt, in dem gelbes am Boden liegt, bei derselben Temperatur = 1·391 Volt ist. Danach wäre also ein Unterschied an freier Energie zwischen rotem und gelbem, und zwar von 7 Millivolt.

Nach den Untersuchungen von Thor Mark[4]) wurde darauf festgestellt, dass dieser Unterschied kleiner als ein Millivolt sein müsste, indem er sich folgender Kette bediente:

---

1) Compt. rend. **41,** 509. 2) Chem. Gaz. 1858.

3) Phil. trans. of the royal society 1892.

4) Diese Zeitschr. **18, 159** (1895).

Hosted by Google

$Hg - HgO$ (rot) in $KOH - HgO$ (gelb) $KOH - Hg$.

Auf Grund dieser Resultate der genannten Forscher prüfte Ernst Cohen aufs genaueste die E. K. unter Benutzung eines Thomsenschen Spiegelgalvanometers als Nullinstrument. Während Thor Mark ein Elektrometer benutzte, das noch 1 — 2 Millivolt messen liess, war Cohen in der Lage, noch 0·001 Millivolt zu messen. Die Anordnung seiner Kette war wesentlich diejenige von Mark[1]). Er fand einen Unterschied der E. K. der beiden Oxyde von 0·685 Millivolt, woraus er den Schluss zog, dass sie isomer sind.

Im Gegensatz dazu hatte Ostwald auf Grund von Varets thermochemischen Messungen[2]) und auf Grund der Thor Markschen Arbeit in einem Referat die Ansicht ausgesprochen, dass diese gefundenen Unterschiede nur durch verschiedene Korngrössen bedingt seien; die beiden Oxyde seien nur mechanisch verschieden und nicht isomer. In einer 1900 veröffentlichten Arbeit[3]) hat er die Richtigkeit dieser Behauptung bewiesen. Er wies darauf hin, dass man durch Zerreiben des roten Quecksilberoxyds gelbes erhalten könne, wie man dies durch einen einfachen Handversuch leicht beweisen könne: Bringt man nämlich ein kleines Körnchen rotes Oxyd zwischen die Wandung eines eingeschliffenen Glasstopfens und dazu gehörigen Flaschenhalses und dreht den Stopfen, so zeigen die entstehenden Oxydstreifen eine deutlich gelbe, nicht rote Farbe. Ostwald zeigte dann weiter, dass in einem System $HgO - {}^1/_{50}$-norm. KBr-Lösung eine Verschiedenheit der Löslichkeit bei nicht fein zerkleinertem roten und gelben Oxyde im Betrage von 7 % bei 22° besteht. Aus Cohens Messungen berechnete sich eine Differenz von 5·3 %. Sodann machte Ostwald darauf aufmerksam, dass mit Leichtigkeit durch Zerreiben des roten Oxyds die Löslichkeit des gelben erreicht, ja sogar überschritten werden kann: Durch Granaten, die in die Schüttelflaschen gebracht waren, konnte eine solche Zerkleinerung von rotem Oxyd zu wege gebracht werden, dass nun seine Löslichkeit die des gelben um 5 % überschritt. Bei dieser Bestimmung bediente er sich wieder des vorgenannten Systems.

Die Behauptung, dass zwischen den beiden Oxyden nur ein Unterschied in der Korngrösse besteht, war wohl damit bewiesen. Dass Cohen eine Verschiedenheit der E. K. der beiden Oxyde von 0·685 Millivolt gefunden hatte, steht damit durchaus nicht im Widerspruch; diese Differenz erklärt sich einfach aus der verschiedenen Korngrösse der Oxyd-

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 69 (1900). [2]) Compt. rend. **120**, 622 (1895).
[3]) Diese Zeitschr. **34**, 495 (1900).

Hosted by Google

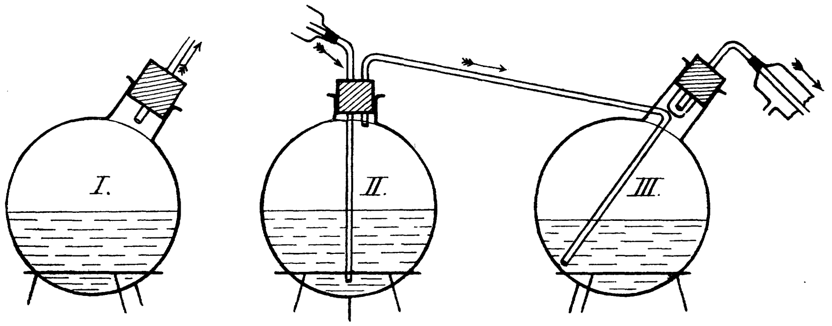
pulver und der dadurch bedingten verschiedenen Löslichkeit in Kalilauge, von der ja die E.K. abhängig ist.

Von Interesse war es nun, die Löslichkeit der beiden Oxyde in reinem Wasser kennen zu lernen, über die die Litteratur die auseinandergehendsten Angaben enthält. Diese Arbeit soll darüber Aufschluss geben und zugleich über die bisher unbekannte Dissociation der wässerigen Lösung einige Beiträge liefern[1]).

Die Darstellung von reinem Wasser.

Da die Löslichkeitsversuche mit sehr schwer löslichen Substanzen vorgenommen wurden, also mit sehr kleinen Stoffmengen zu rechnen war, so wurde grosse Sorgfalt auf die Wägungen und Titrationen und insbesondere auf die Herstellung reinen Wassers verwendet.

Zuerst versuchte ich, nach Angaben in der Litteratur reines Wasser darzustellen. Die besten Resultate erhielt ich dabei durch Ausfrieren, und zwar war die Leitfähigkeit dieses Wassers $1{\cdot}5 - 2{\cdot}0.10^{-6}$. Bei diesen Löslichkeitsversuchen sollten nun beträchtliche Mengen von reinem Wasser Verwendung finden. Dazu war die Herstellung durch Ausfrieren nicht angängig, weshalb erneut versucht wurde, durch Destillation zum Ziele zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde folgende Apparatur aufgebaut.



Der Kolben I fasst 5·5 Liter und ist mit dem Kolben II durch einen Kühler verbunden, dessen Verdichtungsröhre von 8 mm lichter Weite fast bis auf den Boden der Flasche II ging. Dieses Gefäss konnte 5 Liter aufnehmen und stand einerseits mit dem Kolben III von 2 Litern Fassungsvermögen durch eine Jenenser Glasröhre von wieder 8 mm lichter

[1]) Von Hulett (Diese Zeitschr. **37**, 400. 1901) sind vor kurzem einige Versuche über das Verhalten von Quecksilberoxyd angestellt worden, auf die mich Herr Prof. Ostwald freundlichst aufmerksam machte; ich komme später darauf zurück.

Hosted by Google

Weite in Verbindung, und zwar endet auch hier die Verbindung dicht am Boden des Kolbens. Auf dem langen Flaschenhals des letzteren war ein Aufsatz angebracht, der den Wasserdampf zwang, einen grossen Umweg zu machen, ehe er in dem zweiten Kühler verdichtet wurde.

Als Verdichtungsrohr wurde zuerst in diesem zweiten Kühler eine Nickelröhre benutzt, die sich aber als unbrauchbar erwies und deshalb durch eine mit Säuren und Laugen gut gereinigte Jenenser Glasröhre ersetzt wurde. Zu den Abdichtungen wurden ausschliesslich Pfropfen aus ausgeglühtem Asbestpapier verwandt, die leicht herzustellen sind und gut abdichten.

Mit dieser Apparatur wurden stets vorzügliche Resultate in Bezug auf die Reinheit des Wassers erhalten, wenn in der unten angegebenen Weise die Destillation geleitet wurde.

Als Ausgangsmaterial wurde das destillierte Wasser, wie es im hiesigen Laboratorium dargestellt wird, verwendet. Dieses hat bei 25·0° eine Leitfähigkeit von durchschnittlich $3{\cdot}5 . 10^{-6}$, es ist also als ziemlich rein zu bezeichnen. Ich bediente mich desselben zu einer Anzahl von Löslichkeitsbestimmungen, bis der Destillationsapparat ein besseres Wasser lieferte. Drei Analysen, die dieserhalb angefertigt wurden, ergaben:

I. 1 Liter eingedampft; $K = 3{\cdot}5 . 10^{-6}$.

1. Rückstand, bei 110° getrocknet	0·0030 g
2. Glührückstand	0·0011 g
3. Flüchtiges des Eindampfrückstandes	0·0019 g.

II. 1 Liter eingedampft; $K = 3{\cdot}2 . 10^{-6}$.

1. Eindampfrückstand, bei 110° getrocknet	0·0031 g
2. Glührückstand	0·0012 g
3. Flüchtiges des Eindampfrückstandes	0·0019 g.

III. 2 Liter eingedampft: $K = 2{\cdot}9 . 10^{-6}$.

1. Eindampfrückstand, bei 110° getrocknet	0·0056 g
	(in 1 Liter 0·0028 g)
2. Glührückstand	0·0018 g
	(in 1 Liter 0·0009 g)
3. Flüchtige Bestandteile des Eindampfrückstandes	0·0038 g
	(in 1 Liter 0·0019 g).

Aus diesen Resultaten folgt also, dass 1 Liter ergiebt im Durchschnitt:

1. Beim Eindampfen und Trocknen bei 110°	0·003 g
2. Glührückstand	0·001 g
3. Flüchtige Bestandteile	0·002 g

Von diesem Wasser wurden 10 Liter mit Kaliumpermanganat bis zu starker Rotfärbung versetzt, mit 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure angesäuert und dann zweimal 24 Stunden stehen gelassen. Diese Oxy-

Hosted by Google

dation mit Permanganat hat die Zerstörung etwaiger organischer Substanzen zur Folge und kann auch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure ausgeführt werden.

Darauf wurden 5 Liter in den Kolben I gebracht und 1·5 Liter davon ohne Aufsetzen des Kühlers verdampft. Dann wurde der Kühler aufgesetzt und das Destillat dadurch in dem zweiten Kolben gesammelt. In diesen war festes, chemisch reines Baryumhydrat gebracht worden, und ebenso in den Kolben I. Damit wurde zweierlei erreicht; erstens beseitigen diese festen Teile das lästige Stossen der Flüssigkeiten beim Kochen (andere Mittel, wie Glassplitter und Bündel von feinen Kapillaren vermochten es nicht zu beseitigen[1])), und zweitens nahm im Kolben II die Barytlauge die Kohlensäure und etwaige andere Säuren aus dem Destillat weg. Sobald ungefähr 2 Liter übergegangen waren, wurde die Flüssigkeit in II zum Sieden gebracht und der Wasserdampf, nachdem er den kleinen vor dem Überführungsrohre angebrachten Aufsatz durchströmt, nach dem Destillationskolben III übergeführt. Hatte sich dann in diesem ungefähr 1 Liter angesammelt, so brachte man das Wasser mit einer kleinen Flamme zum Sieden und sammelte das durch Aufsatz und Kühler gegangene Wasser in einem reinen Jenenser Gefässe auf. Da bei der Verdichtung des kohlensäurefreien Wasserdampfes aus der Atmosphäre wieder Kohlensäure eintritt, so wurde die Auffangflasche durch einen paraffinierten Kork mit doppelter Durchbohrung gut mit dem Kühler verbunden und in die andere Bohrung ein Natronkalkröhrchen gesetzt. Erwähnt sei noch, dass das Stossen in dem Kolben III durch den aus II kommenden Wasserdampf vermieden wird.

Tabellarische Zusammenstellung:

Ausgangswasser: $K = 2{\cdot}9—3{\cdot}5 . 10^{-6}$.

Fraktion	1. Korkverschluss	2. Asbestverschluss unausgeglüht	3. Asbestverschluss ausgeglüht	4. Aufsatz auf Kolben III	5. Destillat von Laboratoriumswasser ohne Oxydation desselben
0· —0·5	7·2 ccm	11·4 ccm	—	0·78 ccm	2·3 ccm
0·5—1·0	5·0	11·1	1·4 ccm	0·78	2·3
1·0—1·5	7·4	10·8	1·3	0·78	2·2
1·5—2·0	6·8	10·8	1·2	0·74	2·2
2·0—2·5	7·0	11·0	1·2	0·74	—
2·5—3·0	—	10·8	1·5		—

$C = 10^{-6}$.

[1]) Später wurde im hiesigen Laboratorium die Beobachtung gemacht, dass durch Benutzung der Baboschen Untersätze das Stossen der Flüssigkeiten sich leichter vermeiden lässt.

In der Tabelle sind die Resultate der eben genannten Untersuchungen dargestellt. Wie schon im vorigen erwähnt wurde, verdampften von 5 Litern oxydierten Wassers $1^1/_2$ Liter, ohne in die Apparate zu kommen. Es wurden dann 3 Liter gesammelt und untersucht, während in dem Kolben $1^1/_2$ Liter zurückblieb. Diese drei durch den Apparat gehenden Liter Wasser wurden in Portionen von $^1/_2$ Liter gesammelt und von jeder Portion die Leitfähigkeit bestimmt. Wie die Tabelle zeigt, besteht zwischen den einzelnen Fraktionen kein oder nur ein sehr geringer Unterschied in der Leitfähigkeit.

Was die Gefässe anlangt, die zum Aufbewahren des Leitfähigkeitswassers dienten, so fassten diese 2 Liter und bestanden aus Jenenser Glas; sie waren lange Zeit mit Kalilauge, Schwefelsäure und schliesslich mit Wasser ausgekocht und ausgedämpft worden. Zum Verschluss wurde ein Uhrglas aufgelegt und die Flaschen stets am offenen Fenster stehen gelassen. Das so aufbewahrte Wasser änderte sich nur langsam.

Thermostat.

Die Löslichkeitsbestimmungen, wie auch die Leitfähigkeitsmessungen wurden in einem Behälter aus verzinktem Eisenblech vorgenommen, der ungefähr 0·83 cbm fasste. Die in dem Gefäss befindliche Welle wurde vermittelst Seiltransmission durch einen kleinen Heinricischen Heissluftmotor gedreht. An dieser im Thermostaten angebrachten Welle liessen sich leicht mit Kupferdraht die zu schüttelnden Flaschen an Messingstäben, die an der Welle befestigt waren, festmachen. Die Temperatur wurde durch einen Toluolregulator konstant auf 25·0° gehalten; die nötige Rührung besorgten die bewegten Schüttelflaschen.

Die Löslichkeitsbestimmungen.

Bei den Löslichkeitsbestimmungen kam es vor allem auf die grösste Reinheit der verwendeten Oxyde an. Es wurden deshalb die von Merck aus Darmstadt bezogenen Präparate, rotes und gelbes Quecksilberoxyd, auf ihre Reinheit geprüft. Das gelbe Oxyd zeigte eine Verunreinigung von 0·005, das rote Oxyd von 0·009%.

Trotz der schon vorhandenen grossen Reinheit wurden die beiden Verbindungen zwecks noch vollkommenerer Reinigung, sowie auch deshalb, um Pulver von grösster Feinheit zu erhalten, sorgfältigst nochmals geschlämmt.

Die Oxyde wurden dann bei 100° zwei Tage lang getrocknet, nach welcher Zeit mit einer Probe erst Gewichtskonstanz festgestellt werden konnte, um sodann im Exsikkator, vor Licht möglichst geschützt, auf-

Hosted by Google

bewahrt zu werden. Zwei mit ihnen ausgeführte Rückstandsbestimmungen ergaben nur noch unwägbare Spuren von Verunreinigung.

Danach sind die Oxyde also als höchst rein bezüglich nichtflüchtiger Substanzen zu bezeichnen. Auch direkte Bestimmungen des Quecksilbers nach der Sulfidmethode, sowie auf elektrolytischem Wege bewiesen die chemische Reinheit der Oxyde.

Zu den Löslichkeitsbestimmungen wurden Erlenmeyerkolben aus Jenenser Glas, die 850 und 1000 ccm fassten, lange mit Kalilauge, verdünnter Schwefelsäure und Wasser ausgekocht und schliesslich ausgedämpft. Als Verschluss diente paraffinierter Kork, über den noch eine Guttaperchahaube gezogen wurde. Behufs Befestigung an der Welle des Thermostaten waren diese Flaschen mit starkem umzwirnten Kupferdrahte umschnürt.

Beim Füllen musste stets darauf geachtet werden, dass zwischen Kork und Flüssigkeit ungefähr 100 ccm Zwischenraum waren; denn wurde die Flasche voller gemacht, so war regelmässig ein Zerplatzen, entweder schon beim Aufsetzen des Verschlusses oder später im Thermostaten die Folge.

Die mit Wasser und Oxyd gefüllten Flaschen gingen dann Tag und Nacht im Thermostaten und wurden nach Erreichung des Gleichgewichtes von der Welle, an der sie mit Draht befestigt waren, losgelöst, um in den Ecken des Thermostaten aufgehängt zu werden. Sie blieben dort gewöhnlich 12 Stunden, nach welcher Zeit sich das feste Oxyd abgesetzt hatte. Bei den letzten Versuchen mussten die Schüttelgefässe 24—36 Stunden stehen gelassen werden, ehe völlige Klärung eintrat. Es ist dies darauf zurückzuführen, dass das Pulver durch das wochenlange Bewegen sich so fein zerrieben hatte, dass es nur ausserordentlich langsam durch die Flüssigkeit zu Boden fallen konnte. Sobald die Welle von Flaschen frei war, wurden sofort wieder vier neue befestigt.

Hatte sich das Oxyd in den Flaschen zu Boden gesetzt, so wurden sie vorsichtig geöffnet. Die fast ganz klare Lösung wurde sodann durch ein quantitatives Filter laufen gelassen und in einem trockenen, reinen Kolben bis zur Untersuchung aufbewahrt, und zwar verschlossen; denn lässt man die Lösung an der Luft längere Zeit stehen, so überzieht sie sich mit einem feinen glänzenden Häutchen, das nach Guibourt (siehe Dammer) Quecksilber, nach anderen aber Quecksilberoxydul sein soll.

Die klare, metallisch bitter schmeckende Quecksilberoxydlösung musste nun auf ihren Gehalt an Oxyd untersucht werden. Es geschah dies einmal durch Titration und dann durch Eindampfen eines bestimmten Volums.

Hosted by Google

Die Titration wurde mit $^1/_{50}$-norm. Salzsäure ausgeführt. Sie gründet sich auf die Thatsache, dass sich manche Metalloxyde, wie Quecksilberoxyd, Kadmiumoxyd etc., mit Alkalihalogenen unter Bildung von Alkalihydroxyden umsetzen. Diese Umsetzung ist nur dann vollständig, wenn die Halogenverbindung des schweren Metalls unlöslich ist, und sie ist um so grösser, je geringer die Dissociation des sich bildenden Halogens ist[1]). Die Umsetzung findet nach der Gleichung statt:

$$H_2O + HgO + 2\,KCl \rightleftarrows HgCl_2 + 2\,KOH.$$

Da diese Reaktion träge verläuft (s. später), so musste die Quecksilberoxydlösung mit viel überschüssigem Kochsalz versetzt werden, wodurch eine momentane Einstellung des Gleichgewichtes erzielt wurde.

Aus dem Angeführten folgt also für die Ausführung der Titration der Quecksilberoxydlösung, dass dieselbe in stark chloralkalihaltiger Lösung erfolgen muss, und dass man bei 40—50° die Titration am besten ausführt. Aber noch ein anderer Umstand ist zu berücksichtigen; es ist dies die in der Lösung enthaltene Kohlensäure. Diese setzt sich sofort mit dem bei Neutralsalzzusatz entstehenden Hydroxyd zu Karbonat um. Sättigt man eine Oxydlösung mit Kohlensäure, und giebt man dann Kochsalz zu, so ist keine alkalische Reaktion nachzuweisen. Kocht man dagegen vorher die Lösung auf und giebt dann erst Neutralsalz zu, so reagiert sie alkalisch.

Es sei hier kurz die Ausführung einer Titration angegeben: Es wurden 100 ccm Lösung mit einer Pipette genau abgemessen, in ein Erlenmeyerkölbchen von 400 ccm gebracht und bis zum Sieden erhitzt. Darauf wurde die Lösung auf 40—50° abgekühlt und mit mindestens 5 bis 10 g *NaCl* versetzt. Nach Zusatz von zwei Tropfen Phenolphtaleïn wurde dann mit $^1/_{50}$-n. *HCl* titriert. Der Umschlag war genügend scharf. Während dieser Operationen, ausgenommen der Titration, wurde ein Uhrglas auf die Öffnung des Kölbchens gedeckt und Abkühlung und Titration am offenen Fenster vorgenommen.

Eine direkte Titration der Lösung ohne Chlornatriumzusatz ist nicht ausführbar, weil dieselbe weder mit Phenolphtaleïn, Methylorange, Lackmus, Kochenille, noch auch mit Curcuma reagiert. Dies hatte schon Hulett (loc. cit.) bemerkt.

Die Bestimmung des gelösten Oxyds durch Eindampfen war einfach und wurde mit grosser Sorgfalt vorgenommen. In abgewogenen Platinschalen wurde eine genau abgemessene Menge Oxydlösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft (0·5 und 1 Liter) und darauf

[1]) W. Bersch, Diese Zeitschr. 8, 383 (1891).

der rötlichgelbe Rückstand zwei Stunden bei 110° im Trockenschranke getrocknet, um alsdann gewogen zu werden. Hierauf wurde die Platinschale am Gebläse ausgeglüht und der Rückstand wieder gewogen. Die Differenz von erster und zweiter Wägung ergab den Gehalt an Oxyd. Bei den ersten Bestimmungen, wo nicht Wasser von $K = 1.10^{-6}$ zur Verfügung stand, wurden zu dem Glührückstand noch 0·001 g addiert und diese Summe von dem Gewicht des Eindampfrückstandes subtrahiert, denn diese 0·001 g sind der Mittelwert für die flüchtige Substanz des Eindampfrückstandes des destillierten Laboratoriumswassers. Ohne Berücksichtigung dieses Wertes würde der Gehalt an Oxyd zu hoch bestimmt werden. Es sei noch erwähnt, dass die „Glaslösung" bei dem reinen Wasser bedeutend grösser war, als bei dem Laboratoriumswasser.

Das Gleichgewicht wurde von zwei Seiten, d. h. von über- und untersättigter Lösung aus zu erreichen versucht.

Die übersättigte Lösung wurde durch Kochen von Oxyd mit Wasser hergestellt. Dass beim Erwärmen thatsächlich eine Übersättigung eintritt, zeigen zwei über die Löslichkeit der Oxyde in Wasser von 100° angestellte Untersuchungen.

In einem Erlenmeyer-Zweiliterkolben aus Jenenser Glas wurde Wasser mit gelbem Oxyd zwei Stunden lang gekocht und darauf in kochendem Wasser nach drei Stunden unter öfterem Umschütteln erhitzt. Darauf wurde durch einen Heisswassertrichter abfiltriert und sogleich durch Eindampfen und Titrieren in der geschilderten Weise die Lösung untersucht.

Gefunden:	Durch Eindampfen	0·4108 g im Liter
	Durch Titration	0·3953 g „ „
Ein Kontrollversuch ergab:		
	Durch Eindampfen	0·4098 g „ „
	Durch Titration	0·3939 g „ „

Zwischen den beiden Versuchen besteht in den entsprechenden Analysen keine grosse Differenz, wenn man in Betracht zieht, dass das Gleichgewicht sich schwer herstellt. Die Untersuchung soll auch nur ungefähr die Löslichkeit in siedendem Wasser angeben. Aus den beiden durch Eindampfen erhaltenen Werten ergiebt sich eine Löslichkeit des gelben Oxyds, bei 100° von 0·41 g in 1 Liter, d. h. 1 Teil in 2400 Teilen Wasser[1]).

Ein mit rotem Oxyd analog ausgeführter Versuch ergab, dass bei

[1]) Über die stets gefundene Abweichung von ca. 3·8% zwischen den durch Eindampfen und den durch Titration erhaltenen Werten weiss ich zur Zeit keine befriedigende Erklärung zu geben.

100° 0·379 g in 1 Liter Wasser löslich ist. Es wäre danach 1 Teil rotes Quecksilberoxyd in 2600 Teilen Wasser bei 100° löslich. Der Löslichkeitsunterschied würde also 7—8% betragen.

Beim Abkühlen der übersättigten gelben wie roten Oxydlösung schied sich ein fein krystalliner Körper von weisser Farbe aus, und zwar begann die Krystallisation am Boden und pflanzte sich nebelartig, die Lösung milchig trübend, langsam fort. Nach ungefähr 24 Stunden hatte sich die Lösung wieder geklärt und das weisse Pulver zu Boden gesetzt.

Dieser Körper, über dessen Existenz ich in der Litteratur keine Angaben gefunden habe, ist vielleicht eine andere Modifikation des Quecksilberoxyds oder das Hydrat des Quecksilbers, denn er geht beim Erwärmen in gelbes Oxyd scheinbar über. Da aber die Darstellung von grösseren, zu eingehender Untersuchung nötigen Mengen dieses Körpers sehr viel Zeit in Anspruch nehmen wird, so soll er später näher untersucht werden. Erwähnt sei noch, dass er später bei den mit Quecksilberoxydlösung ausgeführten Verseifungsversuchen auch entstand, im Verlaufe der Verseifung aber in der mit Alkalihalogen versetzten Lösung wieder verschwand, in der Lösung ohne diesen Zusatz aber bestehen blieb.

Was nun die Löslichkeit bei 25° betrifft, so war zunächst durch Vorversuche die Zeit festgestellt worden, während der die Flaschen bis zum Eintritt des Gleichgewichtes geschüttelt werden mussten. Dies hatte sich nach drei bis vier Tagen bei beiden Oxyden eingestellt, was durch Titrieren der Lösungen nach bestimmten Zeiten festgestellt wurde. Es wurden demgemäss die Flaschen vier bis fünf Tage, oft auch noch länger, bewegt.

Es mögen nun zunächst die Resultate der zahlreichen Löslichkeitsbestimmungen des gelben Oxyds angeführt werden. Es sind die Werte nach den schon angeführten Methoden durch Titrieren und Eindampfen ermittelt.

Versuch I. Leitfähigkeit des verwendeten Wassers: $K = 3{\cdot}2.10^{-6}$; Dauer des Schüttelns: $t = 4 \times 24$ Stunden. Dauer des Absitzens $a = 12$ Stunden.

1. Untersättigte Lösung:

Im Mittel titriert: 2·35 ccm einer $^1/_{50}$-n. HCl-Lösung pro 100 ccm.
In HgO umgerechnet: 0·0508 g im Liter.

2. Übersättigte Lösung.

Titriert 2·25 pro 100 ccm
HgO im Liter 0·0486 g.

3. Leerflasche: Titriert = 0.

Versuch II. $K = 3{\cdot}5.10^{-6}$; $t = 4 \times 24$ Stunden. $a = 12$ Stunden.

	1. Untersättigte Lösung:	2. Übersättigte Lösung:
Titriert	2·30 ccm	2·34 ccm
HgO im Liter	0·0497 g	0·0505 g.

Versuch III. $K = 2{\cdot}9.10^{-6}$; $t = 5 \times 24$ Stunden. $a = 12$ Stunden.

1. Untersättigte Lösung:		2. Übersättigte Lösung:	
Titriert	2·42 ccm	Titriert	2·38 ccm
HgO im Liter	0·0520 g	HgO im Liter	0·0514 g
Durch Eindampfen	0·0529 g im Liter.	Durch Eindampfen	0·0525 g im Liter.

Versuch IV. $K = 1.10^{-6}$; $t = 4 \times 24$ Stunden. $a = 24$ Stunden.

1. Untersättigte Lösung:		2. Übersättigte Lösung:	
Titriert	2·33 ccm	Titriert	2·24 ccm
HgO im Liter	0·0503 g	HgO im Liter	0·0484 g
Durch Eindampfen	0·0501 g im Liter.	Durch Eindampfen	0·0500 g im Liter.

Versuch V. $K = 1.10^{-6}$; $t = 6 \times 24$ Stunden. $a = 12$ Stunden.

1. Untersättigte Lösung.		2. Übersättigte Lösung:	
Titriert	2·41 ccm	Titriert	2·32 ccm
HgO im Liter	0·0521 g	HgO im Liter	0·0501 g
Durch Eindampfen	0·0512 g im Liter.	Durch Eindampfen	0·0525 g im Liter.

Versuch VI. $K = 1.10^{-6}$; $t = 5 \times 24$ Stunden. $a = 24$ Stunden.

Die Lösung war erst mit dreifachem Filter klar zu erhalten. Bei den Versuchen III—V war jedesmal genau 1—2 Liter eingedampft worden, bei diesem und den folgenden Versuchen jedesmal genau 1 Liter.

1. Untersättigte Lösung:		2. Übersättigte Lösung:	
1 Liter eingedampft	0·0525 g.	1 Liter eingedampft	0·0528 g.

Versuch VII. $K = 1.10^{-6}$; $t = 3 \times 24$ Stunden. $a = 12$ Stunden.

Übersättigte Lösung:	
Titriert	2·45 ccm
HgO im Liter	0·0529 g
1 Liter eingedampft	0·0532 g.

Es ist die Lösung bei dem letzten Versuch noch nicht ganz im Gleichgewicht, und es findet dies seine Erklärung darin, dass die Dauer des Schüttelns von drei Tagen ungenügend war.

Fasst man die Ergebnisse von Versuch III—VII zusammen, so ergiebt sich als Mittelwert für die Titrationen ein Gehalt von 0·0507 g im Liter, für die Eindampfbestimmungen dagegen von 0 0518 g. Nehmen wir den letzten Wert als die gesuchte Löslichkeit des gelben Oxyds an, so ergiebt sich, dass in einem Liter 0·0518 g HgO bei 25° löslich sind, d. h. 1 Teil gelbes HgO bei 25° in 19300 Teilen Wasser löslich ist.

Unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten in der Herstellung des Gleichgewichtes, wie auch der bei den gewichtsanalytischen Bestimmungen nicht zu vermeidenden Fehlerquellen, ist die Übereinstimmung der Einzelwerte als befriedigend anzusehen.

Auch das rote Oxyd wurde durch eine Anzahl Versuche auf seine Löslichkeit in derselben Weise, wie das gelbe, untersucht. Vorversuche

Hosted by Google

hatten ergeben, dass sich das Gleichgewicht von über- und untersättigter Lösung in ungefähr viermal 24 Stunden herstellt, und dass die Löslichkeit des feingeschlämmten Oxyds fast an die des gelben herangeht.

Versuch I. $K = 3{\cdot}0.10^{-6}$; $t = 4 \times 24$ Stunden. $a = 12$ Stunden.

1. Untersättigte Lösung:		2. Übersättigte Lösung:	
Titriert	2·28 ccm	Titriert	2·30 ccm
HgO im Liter	0·0492 g.	*HgO* im Liter	0·0497 g.

Versuch II. $K = 3{\cdot}5.10^{-6}$; $t = 6 \times 24$ Stunden. $a = 12$ Stunden.

1. Untersättigte Lösung:		2. Übersättigte Lösung:	
Titriert	2·25 ccm	Titriert	2·30 ccm
HgO im Liter	0·0486 g.	*HgO* im Liter	0·0497 g.

Versuch III. $K = 1.10^{-6}$; $t = 5 \times 24$ Stunden. $a = 24$ Stunden.

1. Untersättigte Lösung:

Titriert	2·33 ccm
HgO im Liter	0·0503 g
Durch Eindampfen	0·0520 g.

2. Übersättigte Lösungen:

	A. (100°)	B. (50°)
Titriert	2·37 ccm	2·30 ccm
HgO im Liter	0·0512 g	0·0497 g
Durch Eindampfen	0·0522 g	0·0511 g.

Versuch IV. $K = 1.10^{-6}$; $t = 7 \times 24$ Stunden. $a = 24$ Stunden.

Bei der untersättigten Lösung wurde 1 Liter eingedampft, bei der übersättigten wie bei obigem Versuch ½ Liter.

1. Untersättigte Lösung:

Durch Eindampfen von 1 Liter 0·0497 ccm.

2. Übersättigte Lösung:

Titriert	2·34 ccm
HgO im Liter	0·0505 g
Durch Eindampfen	0·0515 g.

Aus diesen Bestimmungen ergiebt sich ein Mittelwert für die Eindampfanalysen von 0·0513, woraus sich dann für die Löslichkeit des roten in 1 Liter Wasser bei 25° ergiebt 0·0513. Ein Teil rotes Quecksilberoxyd wäre also in 19500 Teilen Wasser löslich, wenn das Oxyd sorgfältig zerrieben und geschlämmt ist.

Beim Versuche IV. zeigten sich an den Wänden des Schüttelgefässes breite Streifen von gelbem Oxyd, das durchaus dem auf nassem Wege dargestellten gelben Quecksilberoxyde glich. Die Lösung bei diesem Oxyde klärte sich sehr schlecht, und sie lief noch bei Benutzung eines vierfachen quantitativen Filters unklar durch dasselbe. Erst ein besonders dichtes und gehärtetes Filter hielt diese feinsten Teilchen zurück.

Das Vorhandensein von gelbem in fein zerriebenem roten Oxyd

Hosted by Google

kann in einfacher Weise durch folgenden Versuch bewiesen werden. Man bringt etwas reines Paraffin in feiner Schicht an die Wand eines Schüttelgefässes, giebt fein geschlämmtes, rotes Oxyd mit Wasser hinein und bewegt die Flasche 6—12 Stunden im Thermostaten. Es setzt sich dann das gelbe Oxyd in beträchtlicher Menge auf der feinen Paraffinschicht ab. Aus diesen Löslichkeitsbestimmungen geht hervor, dass zwischen fein geschlämmtem roten und gelben Quecksilberoxyd, die in der beschriebenen Weise mehrere Tage lang in Schüttelflaschen bewegt waren, fast kein Unterschied in der Löslichkeit in reinem Wasser besteht, denn aus den ermittelten Werten ergiebt sich nur eine Differenz von 1%. Man muss sich nun die Frage vorlegen: Gehört die gefundene Löslichkeit einem äusserst feinkörnigen Pulver an, das durch das andauernde Schütteln entstanden ist, oder haben wir es hier schon mit verhältnismässig grobem Pulver zu thun? Die Thatsache, dass in dem roten Oxyd sich nach Beendigung des Schüttelns erhebliche Mengen gelbes Oxyd nachweisen lassen, liesse fast auf ersteres schliessen. Ziehen wir jedoch die Versuche von Hulett zum Vergleiche heran, so sehen wir, dass wir es hier mit einem Gleichgewicht zu thun haben, das durch die Löslichkeit der gröberen Teilchen bestimmt wird. Hulett hat bei Untersuchung des roten Quecksilberoxyds gefunden, dass sehr fein zerriebenes rotes Oxyd, kurze Zeit mit Wasser geschüttelt, eine Löslichkeit von 150 mg im Liter zeigte, während grobes Pulver, das vom feinsten sorgfältig befreit war, nach achttägigem Digerieren eine Löslichkeit von 50 mg im Liter ergab, eine Zahl, die mit den von mir gefundenen aufs beste übereinstimmt. Wir können demnach als experimentell festgestellt betrachten, dass Pulver von sehr verschiedener Korngrösse, wie gelbes und rotes Quecksilberoxyd, nach mehrtägigem Schütteln grob genug wird, um die gleiche Löslichkeit zu zeigen. Dabei kann natürlich das gelbe Oxyd noch immer feinkörniger sein als das rote, da ja nach Erreichung einer gewissen Grösse der Teilchen eine weitere Vergrösserung nur noch einen sehr geringen Einfluss auf die Löslichkeit hat. Auch die Gegenwart kleiner Mengen sehr feinen Pulvers wird die Verhältnisse nicht wesentlich beeinflussen. Dieses Gleichwerden der einem Gleichgewichtszustande entsprechenden Löslichkeiten, das ich gefunden habe, scheint mir nun ein weiterer schlagender Beweis gegen die Ansicht von Cohen zu sein, dass der Unterschied von gelbem und rotem Oxyd nur durch Isomerie hervorgerufen ist. Bei Vorhandensein von Isomerie könnten diese Löslichkeiten niemals gleich werden.

Hosted by Google

Es wurden sodann noch zwei Löslichkeitsbestimmungen mit feingeschlämmtem roten und gelben Quecksilberoxyd in $^1/_{50}$-norm. Chlorkaliumlösung gemacht. Die Schüttelflaschen gingen zweimal 24 Stunden, und es wurden dazu übersättigte Lösungen benutzt. Es wurden titriert an freiem Alkali:

I.	Bei gelbem Oxyd pro 100 ccm Lösung:	1·50	1·55	1·50
	Bei rotem „ „ „ „ „	1·63	1·55	1·55

Der Umschlag war sehr unscharf. Zur Titration wurde $^1/_{50}$-norm. *HCl*, als Indikator Phenolphtaleïn benutzt. Wurde nun die „neutrale" Lösung mit Kochsalz im Überschuss versetzt, so konnten noch titriert werden:

II.	Bei gelbem:	1·39	1·35	1·37	pro 100 ccm.
	Bei rotem:	1·44	1·48	1·50	„ „ „

Es waren also im gesamten für die Titration der durch Neutralsalz umgesetzten Oxydmenge verbraucht worden:

Bei gelbem:	2·89	2·90	2·87.
Bei rotem:	3·07	3·03	3·05.

Wir haben hier einen Löslichkeitsunterschied zwischen gelbem und rotem Oxyd von ungefähr 5% in $^1/_{50}$-norm. Chlorkaliumlösung, mit der Löslichkeit der Oxyde in reinem Wasser verglichen ist die Löslichkeit um 25% erhöht worden. Der Löslichkeitsunterschied ist jedenfalls dadurch bedingt, dass das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, indem das gelbe Oxyd dem Gleichgewicht schneller zustrebt als das rote.

Was obige Titrationen anlangt, so ist zu bemerken, dass bei den Titrationen I. der Umschlag nicht ganz scharf war. Nach einigen Stunden bildete sich erneut Ätzalkali, aber äusserst langsam. Nach zweimal 24 Stunden, unter häufigem Entfernen der *OH*-Ionen, war der Endzustand noch lange nicht erreicht. Diese Erscheinung ist auffallend. Für die praktische Ausführung von Titrationen ist es demnach notwendig, stets mit einem reichlichen Überschuss von Chlornatrium zu arbeiten.

Über die Dissociation der HgO-Lösung.

Um etwas über den Dissociationsgrad des gelösten Quecksilberoxyds zu erfahren, wurden Löslichkeitsversuche in basischen Lösungen angestellt. Es war zu erwarten, dass die Löslichkeit bei Gegenwart von *OH*-Ionen ungefähr dieselbe bleiben würde, da das ganze Verhalten der reinen Oxydlösung gegen die verschiedensten Indikatoren und die damit verbundene Unmöglichkeit, sie direkt mit $^1/_{50}$-norm. Salzsäure zu titrieren, eine sehr geringe Dissociation vermuten liess.

Hosted by Google

Es wurde eine 0·048-norm. Baryumhydratlösung mit Wasser von $K = 1.10^{-6}$ hergestellt, die klare Flüssigkeit in Schüttelflaschen von 1 Liter Inhalt gebracht und die Lösung mit dem fein geschlämmten gelben Oxyd versetzt. Darauf wurde die eine Lösung unter Benutzung eines Rückflusskühlers zwecks Übersättigung 10 Minuten lang gekocht. Nach Abkühlung wurden die gut verschlossenen Flaschen $6{\cdot}5 \times 24$ Stunden im Thermostaten bewegt und darauf 12 Stunden absitzen gelassen. Nach vorsichtigem Filtrieren wurde genau 1 Liter abgemessen, mit HCl angesäuert und in den beiden Lösungen der Gehalt an Oxyd nach der oben angegebenen Sulfidmethode sorgfältig bestimmt.

1. Übersättigte Lösung:

Gefunden	HgS	= 0·0633 g;
Entsprechend	HgO	= 0·0589 g im Liter.

2. Untersättigte Lösung:

Gefunden	HgS	= 0·0626 g;
Entsprechend	HgO	= 0·0583 g im Liter.

Also im Mittel 0·0586. Es entspricht dies einer Löslichkeitserhöhung des Oxyds von 0·0074, d. i. von 14·5 %, in Bezug auf die Löslichkeit des Oxyds in reinem Wasser.

Eine zweite Bestimmung mit 0·26-norm. Baryumhydratlösung (K des verwandten Wassers $= 1.10^{-6}$) ergab:

Untersättigte Lösung:

Gefunden	HgS	= 0·1464 g;
Entsprechend	HgO	= 0·1363 g im Liter.

Es entspricht dies einer Löslichkeitserhöhung von 0·0851 g pro 1 Liter, in Prozenten = 170 %. Es hat also keine Löslichkeitsverminderung stattgefunden; im Gegegenteil es ist eine starke Erhöhung erfolgt. Dies lässt sich aber nur damit erklären, dass eine Verbindung von Baryumhydroxyd und Quecksilberoxyd, bezw. -hydroxyd entstanden ist, vielleicht die Verbindung $Ba(HO_2Hg)_2$ mit den Ionen $Ba^{\cdot\cdot}$ und $HO_2'Hg$[1]. Mit anderen Worten: das Quecksilberoxydhydrat fungiert selbst in so grossen Verdünnungen deutlich als Säure.

Einen direkten Aufschluss über den Dissociationsgrad des gelösten Quecksilberoxyds gaben uns diese Versuche infolge der Salzbildung nicht. Wir schritten deswegen zu Verseifungsversuchen.

Verseifungsversuche.

Drei gut gereinigte und ausgedämpfte Jenenser Erlenmeyerkolben von 1 Liter Inhalt waren durch Bleiblech so beschwert worden, dass

[1]) Siehe Hantzsch, Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 289 (1902).

Hosted by Google

sie auch ungefüllt ruhig im Thermostaten aufrecht hängen blieben. In die Flasche I wurde reine HgO-Lösung gebracht, von der 100 ccm 5·88 ccm $^1/_{50}$-norm. HCl beim Versetzen mit überschüssigem Kochsalz zur Neutralisation benötigten. In die Flasche II kam dieselbe Oxydlösung, dazu aber noch 58·55 = 11·7 g $NaCl$ pro Liter, in die dritte Flasche endlich 1 Liter Leitfähigkeitswasser und dazu dieselbe Menge Kochsalz, also 11·7 g. Es sind also die Lösungen II und III in Bezug auf Kochsalz $^1/_5$-normal. Bei der Herstellung der Lösungen wurde sorgfältig auf das Fernhalten von Kohlensäure geachtet.

Die Flüssigkeiten wurden dann im Thermostaten auf 25·0° erwärmt und sodann je 1 ccm Äthylacetat hinzugegeben und gut durchgeschüttelt. Darauf wurden aus jeder Flasche 50 ccm entnommen, um sofort mit $^1/_{50}$-norm. HCl titriert zu werden unter Notierung der Zeit der Entnahme der Probe. Die Pipette wurde sofort nach Gebrauch stets durch Ausdämpfen gereinigt und getrocknet. Schon durch Vorversuche war festgestellt worden, dass die reine Quecksilberoxydlösung ihren Titer kaum änderte, also nicht verseifte, dass ferner die Kochsalzlösung keine verseifende Wirkung auf das Äthylacetat ausübte, dass aber die mit Alkalihalogen versetzte Oxydlösung, wie zu erwarten war, schnell in ihrer Basicität abnahm und im Verlauf von zwei Tagen 0 erreichte.

Die Hauptversuche bestätigten, wie die beigefügten Resultate zeigen, vollauf diese Befunde. Die Zeit T ist dabei in Minuten, der gefundene Titer für 100 ccm Lösung in ccm $^1/_{50}$-norm. HCl ausgedrückt. Auch diese Versuche lassen auf eine ausserordentlich geringe Dissociation des HgO schliessen.

A. Quecksilberoxyd und Äthylacetat.

Zeit	0′	60′	120′	180′	290′	360′	1720′	2220′
Titer	5·58	5·60	5·60	5·55	6·00	5·56	5·54	5·52.

B. $^1/_{50}$-norm. Quecksilberoxyd; $NaCl$ und Äthylacetat.

Zeit	0′	10′	75′	125′	170′	225′	300′	1260′	2220′
Titer	5·55	5·03	3·12	2.70	2·48	2·17	1·84	0	0.

C. $^1/_{50}$-norm. Kochsalzlösung, Äthylacetat.

Zeit	0′	60′	130′	. . . .	2220
Titer	0	0	0	. . . .	0.

Einen weiteren Anhaltspunkt zur Beurteilung des Dissociationsgrades des gelösten Quecksilberoxyds können noch Leitfähigkeitsmessungen geben; deswegen wurde eine grosse Anzahl der zu den Löslichkeitsbestimmungen dienenden Lösungen auf ihre Leitfähigkeit geprüft.

Hosted by Google

Die Korrektion für die Leitfähigkeit des benutzten Wassers wurde in der Weise ermittelt, dass Flaschen, mit reinem Leitfähigkeitswasser gefüllt den „Schüttelflaschen" analog im Thermostaten bewegt wurden. Der sodann erhaltene Mittelwert für die Leitfähigkeit bei 25·0° wurde von dem für die Oxydlösung festgestellten abgezogen. Aus zehn verschiedenen Bestimmungen wurde auf diese Weise für die Oxydlösung bei 25° ermittelt: $K = 2{\cdot}1.10^{-6}$. Diese Zahl soll natürlich nur die Grössenordnung angeben, ohne dass sie auf grosse Genauigkeit Anspruch machen kann.

Der gefundene Wert weist ebenfalls auf eine sehr geringe Dissociation hin. Nimmt man an, die HgO-Lösung sei vollkommen dissociiert, und sie besitze, da Hg- und Ba-Ionen jedenfalls nicht wesentlich verschiedene Wanderungsgeschwindigkeit haben, ungefähr die Leitfähigkeit einer äquivalenten Baryumhydratlösung, so lässt sich leicht berechnen, dass die Leitfähigkeit $1{\cdot}1.10^{-4}$ sein müsste. Daraus ergiebt sich dann, dass die HgO-Lösung ungefähr zu 2°/₀ dissociiert ist[1]).

Die **Farbenänderung des gelben Oxyds** beim Erwärmen mit Wasser oder für sich allein, über die die Litteratur keine Angaben macht, gab den Anlass zu einigen Versuchen, die hier zuletzt kurz erwähnt werden mögen.

Beim Erwärmen von gelbem Oxyd mit Wasser oder für sich allein zeigt es eine auffallend starke Änderung seiner Farbe, indem es von gelb zu rot übergeht. Beim Abkühlen nimmt das Oxyd jedoch wieder seine alte Farbe an. Nach einigen Handversuchen zu urteilen, schien nun ein bestimmter Umwandlungspunkt vorzuliegen, und zwar zwischen 35 und 45°.

Um dies aufzuklären, wurden fünf Kölbchen von 200 ccm Inhalt mit je 10 g gelbem, geschlämmtem Oxyd und 1·150 ccm destilliertem Wasser beschickt. Diese Flaschen wurden sodann in grössere mit Wasser gefüllte Bechergläser gebracht, die acht Stunden auf verschiedenen, aber bestimmten Temperaturen gehalten wurden, und zwar auf 17, 30, 40, 50 und 100°.

Sobald die Fläschchen die genannten Temperaturen angenommen

---

[1]) Ein oberer Wert für den Dissociationsgrad liesse sich auch in der Weise ermitteln, dass man die Konzentration der Baryumhydratlösung feststellt, die gerade nicht mehr verseift. Genauere Werte liessen sich durch Arbeiten bei höherer Temperatur erhalten.

Hulett (loc. cit.), der in einem Platingefässe arbeitete, konnte sogar überhaupt keine Erhöhung der Leitfähigkeit der Oxydlösung gegenüber des benutzten Wassers feststellen.

Hosted by Google

hatten, zeigten sich zwischen je zwei um 10° differierenden ein deutlicher Farbenunterschied. Das mehr erwärmte war um eine deutliche Nüance mehr rot, als das weniger erwärmte; das im siedenden Wasser stehende hatte eine deutlich rote Farbe. Die Farbenunterschiede blieben während der ganzen Dauer der Untersuchung bestehen, ohne an Intensität zu- oder abzunehmen. Beim Abkühlen nahmen alle ziemlich rasch wieder die gelbe Farbe an. Hiermit war wohl klar bewiesen, dass wir es nicht mit einer neuen Modifikation, sondern nur mit einer durch Temperaturänderung bedingten starken Farbenänderung zu thun haben. Dass auch niedrigere Temperatur von Einfluss auf die Farbe des gelben Oxyds ist, bewies ein Versuch, bei dem gelbes HgO in Wasser weit unter 0° abgekühlt wurde. Die Farbe wurde hierbei viel heller, als die des Oxyds bei gewöhnlicher Temperatur ist. Auch beim gelben trockenen Oxyd tritt diese allmähliche Farbenänderung mit steigender Temperatur ein, wenn auch die Farbenunterschiede dabei weniger lebhaft und bestimmt sind, wie bei der Anwesenheit von Wasser.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgendem kurz zusammenfassen:

1. Die nach Erreichung eines Gleichgewichtszustandes festgestellte Löslichkeit der beiden Quecksilberoxyde in reinstem Wasser bei 25° ergab:

   a. von gelbem: 0·0518 g in einem Liter, d. i. 1 Teil Oxyd in 19300 Teilen Wasser.

   b. von rotem: 0·0513 g in einem Liter, d. i. 1 Teil in 19500 Teilen Wasser; praktisch haben beide nahezu gleiche Löslichkeit.

2. Die von Ostwald aufgestellte Erklärung der zwischen beiden Oxyden herrschenden Unterschiede aus der verschiedenen Korngrösse erhalten hiermit eine neue Bekräftigung, zumal es im Verlaufe dieser Untersuchungen glückte, aus dem roten Oxyde gelbes in ansehnlicher Menge umzuwandeln.

3. Aus wenigen nur einige Stunden dauernden Handversuchen über die Löslichkeit der beiden Oxyde in kochendem Wasser wurde als Löslichkeit gefunden:

   a. bei gelbem: 0·41 g in einem Liter, d. i. 1 Teil in 2400 Teilen;

   b. bei rotem: 0·38 g in einem Liter, d. i. 1 Teil in 2600 Teilen.

Es ist nicht daran zu zweifeln, dass bei längerer Versuchsdauer auch hier die beiden Löslichkeiten als gleich befunden werden.

Hosted by Google

4. Bei Gegenwart von *OH*-Ionen tritt eine Vergrösserung der Löslichkeit von *HgO* in Wasser ein, die mit der Erhöhung des Gehaltes an *OH*-Ionen zunimmt. Es hat dies seine Ursache jedenfalls darin, dass dissociierte Metalloxyde, wie Alkalien und Erdalkalien, mit Quecksilberoxydlösung Salze bilden, in denen Quecksilber mit Sauerstoff als komplexes Anion auftritt.

5. Die Dissociation der Oxydlösungen ist äusserst gering, wie Verseifungs- und Leitfähigkeitsversuche beweisen:

a. Nach langem Einwirken von Quecksilberoxydlösung auf Äthylacetat war nicht die geringste verseifende Wirkung bei 25° festzustellen, wurde dagegen Neutralsalz zugesetzt, so verlief der Verseifungsprozess sehr schnell.

b. Die Leitfähigkeit der Oxydlösung erwies sich nur äusserst wenig höher als die des benutzten Wassers.

6. Bei Zusatz von Halogensalzen zu Quecksilberoxydlösungen tritt, wie bekannt, eine Vermehrung der *OH*-Ionen ein (infolge Bildung von Sublimat, bezw. komplexer Quecksilberhalogenverbindungen). Die Reaktion verläuft auch bei Beseitigung der entstehenden *OH*-Ionen verhältnismässig langsam, ihre Geschwindigkeit kann aber durch grossen Überschuss an Alkalihalogen wenigstens in den verdünnten derart erhöht werden, dass sie praktisch momentan und vollständig verläuft.

7. Schliesslich wurde beobachtet, dass die Farbe des gelben Oxyds von der Temperatur abhängt. Mit steigender Temperatur geht sie allmählich in rot über.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Le Blanc, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und mir freundlichst gestattete, in seinem Laboratorium die Arbeit mit seiner Hilfe zu Ende zu führen, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Im August 1902.

Hosted by Google

Die Ursache und Natur der Radioaktivität.

II. Teil.

Von

E. Rutherford und F. Soddy[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

Inhalt:

1. Einleitung. — 2. Methode der Messung des Emanationsvermögens. — 3. Die Entemanation der Thorerde und die Regeneration des Emanationsvermögens. — 4. Der Einfluss äusserer Bedingungen auf das Emanationsvermögen. — 5. Die Ursache des Emanationsvermögens des Thoriums. — 6. Die chemische Natur der Emanation. — 7. Die Natur des Emanationsvermögens. — 8. Die durch Thorium erregte Radioaktivität. — 9. Weitere theoretische Betrachtungen.

1. Einleitung.

Die im ersten Teile dieser Abhandlung (**42**, 81) mitgeteilte Untersuchung der Radioaktivität des Thoriums ging aus einer Untersuchung der Eigenschaft von Thoriumverbindungen, eine radioaktive Emanation auszusenden, hervor. Es blieb noch übrig, die Natur dieser Eigenschaft und ihre Beziehung zur Radioaktivität des Thoriums zu erörtern.

Eine kurze Übersicht über die am Anfange der Untersuchung bekannten Erfahrungen wird von Interesse sein. Die Thoriumradioaktivität wurde 1898 von Schmidt und Curie unabhängig entdeckt; Oweno[2]) untersuchte im folgenden Jahre ihre Natur eingehender. Er beobachtete die Inkonstanz der Strahlung und den vermindernden Einfluss von Luftströmen. Die Entdeckung der Thoriumemanation, welche diese Resultate erklärte, und ihre Eigenschaft, auf umgebende Körper erregend zu wirken, erfolgte kurze Zeit später[3]).

Es zeigte sich, dass die Strahlung der Emanation rasch, aber mit einer ganz bestimmten Geschwindigkeit abfällt, indem sie etwa nach Verlauf einer Minute auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes sinkt. Die Emanation geht unverändert durch Baumwolle, verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure, durch Aluminium und andere Metalle in Gestalt von Blech, dagegen nicht durch eine aussergewöhnlich dünne

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von W. Böttger.

[2]) Phil. Mag. 1899, 360.

[3]) Rutherford, Phil. Mag. 1900, 1 u. 161.

Hosted by Google

Schicht von Glimmer. Das Emanationsvermögen der Thorerde ist unabhängig von der umgebenden Atmosphäre, dagegen wird es zu einem grossen Bruchteile durch starkes Glühen zerstört, und es tritt beim Aufbewahren der Substanz nicht wieder auf.

Zwischen der durch Thoriumverbindungen erregten Radioaktivität und der Emanation besteht ein sehr naher Zusammenhang. Es wurde gezeigt, dass die unter verschiedenen Bedingungen gebildete Menge der ersteren dem Betrage der letzteren proportional war, und dass entsprechend das Vermögen, Radioaktivität zu erregen, verschwindet, wenn das Emanationsvermögen der Thorerde durch Glühen zerstört wird. Zur gleichen Zeit als die erwähnten Arbeiten erschienen, zeigte Curie, dass auch Radium die Eigenschaft besitzt, auf umgebende Körper erregend zu wirken. Später wiederholte Dorn[1]) die für Thorium erwähnten Beobachtungen und dehnte die Untersuchung auf zwei Präparate von radioaktiven Baryumverbindungen (Radium), die von P. de Haen hergestellt waren, und auf ein Präparat von radioaktivem Wismut (Polonium) aus. Er fand, dass Radium, nicht dagegen Polonium, eine Emanation besonders beim Erwärmen giebt, und dass dieselbe die Eigenschaft besitzt, auf umgebende Körper erregend zu wirken. Radium und Thorium verhalten sich in dieser Hinsicht ganz analog, und sie unterscheiden sich von anderen radioaktiven Stoffen; in beiden Fällen sind indessen die Erscheinungen ganz verschieden. Die Emanation des Radiums behält viele Wochen hindurch ihre Aktivität, während die durch dieselbe erregte Radioaktivität viel rascher abfällt als diejenige des Thoriums.

Einer der interessantesten Fortschritte in dieser Hinsicht wurde während der Fortführung der Arbeit von Elster und Geitel[2]) gemacht. Dieselben fanden, dass es möglich ist, ohne weitere Agenzien durch Luft erregte Radioaktivität dadurch zu erzeugen, dass ein stark negativ geladener Draht viele Stunden hindurch der Luft ausgesetzt wird. Dieselbe besitzt ebenfalls die Eigenschaft, durch Säuren aufgelöst zu werden und beim Verdampfen der letzteren unverändert zurückzubleiben. Aber auch in diesem Falle ist die Geschwindigkeit der Abnahme verschieden im Vergleich mit der vom Thorium erregten Radioaktivität.

Zu Beginn der Untersuchung erschien die Annahme berechtigt, dass das Emanationsvermögen als unabhängige Erscheinung nicht unmittelbar mit der gewöhnlichen Radioaktivität des Thoriums in Verbindung stehe. Das erstere konnte beim Thoriumoxyd durch Glühen zer-

[1]) Abhandl. der Naturforsch. Ges. f. Halle a. S. 1900.
[2]) Physikal. Zeitschr. 2, 590 (1901).

stört werden, ohne dass die letztere vermindert wurde. Später wurden viele äussere Bedingungen aufgefunden, welche den Wert des Emanationsvermögens beeinflussen, ohne die Radioaktivität zu verändern. Die vollständige Untersuchung der Natur des Phänomens von diesem Gesichtspunkte aus hatte zu sehr verwickelten Ergebnissen geführt, aber es hatte sich der Schluss ergeben, dass das Emanationsvermögen wahrscheinlich die Äusserung einer Veränderung vom Charakter einer chemischen Reaktion ist.

Die Auffindung von *ThX* und seine beständige Bildung erwiesen die richtige Interpretation der Ergebnisse und gestatteten, die betreffende Erscheinung ziemlich vollständig zu erklären.

2. Methode der Messung des Emanationsvermögens.

Die Emanation des Thoriums (und Radiums) verhält sich in allen Hinsichten wie ein temporär radioaktives Gas und diffundiert rasch durch poröse Substanzen, wie z. B. durch dicke Pappdeckel, welche für die geradlinige Strahlung vollständig undurchlässig sind. Jedes Teilchen der Emanation verhält sich wie ein strahlendes Zentrum, das in das umgebende Gas geladene Träger aussendet. Die Emanation geht durch Pfropfen aus Baumwolle hindurch und kann durch Flüssigkeiten ohne einen merklichen Verlust an Radioaktivität durchtreten, während im Gegenteil die geladenen durch die Emanation gebildeten Träger gemeinsam mit der geradlinigen Strahlung radioaktiver Substanzen beim Passieren eines Pfropfens Baum- oder Glaswolle oder durch Flüssigkeiten vollständig verschwinden. Daraus ergiebt sich ohne weiteres das Mittel zur Elimination des Einflusses der geradlinigen Strahlung und zur Messung des Betrages der Emanation für sich. Luft, die über Uran oder andere Substanzen, die kein Emanationsvermögen besitzen, geleitet wird, wird für einen Strom kein Leitvermögen besitzen, nachdem sie durch Baumwolle geleitet worden ist. Im Falle des Thoriums wird jedoch das Leitvermögen erhalten bleiben und ein Mass für den Betrag der vorhandenen Emanation abgeben.

Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung zum Vergleich des Emanationsvermögens verschiedener Substanzen. Dieselben werden als feines Pulver in ein flaches Bleigefäss innerhalb des Glascylinders C von 17 cm Länge und 3·25 cm Durchmesser gebracht, das mit Stopfen von Federharz versehen ist. Ein Luftstrom aus einem grossen Glasbehälter tritt, nachdem derselbe ein Rohr mit Baumwolle zur Entfernung von Staubteilchen passiert hatte, durch Schwefelsäure in das Gefäss A ein. Dann tritt derselbe durch eine Kugel, welche fest mit Baumwolle vollgestopft ist,

Hosted by Google

um das Mitführen von Schaum zu verhindern. Die mit Luft gemischte Emanation wird aus dem Gefäss *C* durch einen Pfropfen (*D*) Baumwolle geleitet, welcher alle geladenen Träger, die mit der Emanation mitgeführt werden, vollständig beseitigt. Die letztere tritt dann in einen Messingcylinder von 75 cm Länge und 6 cm Durchmesser. Der Cylinder ist durch Paraffinklötze isoliert und steht mit dem einen Pol einer Batterie kleiner Bleiakkumulatoren in Verbindung; der andere Pol ist mit der Erde verbunden. Drei gleich lange Elektroden, *E*, *F*, *H*, sind in der Längsaxe des Cylinders angebracht.

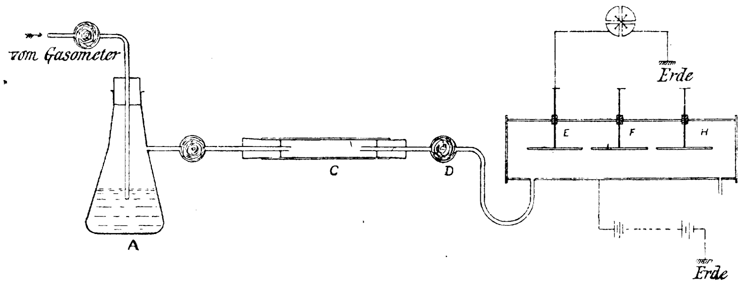


Fig. 1.

Der durch das Gas tretende Strom wurde mittels eines Kelvinelektrometers nach dem Whitemodel gemessen. Das Elektrometer und die Verbindungen waren durch Metallgaze, die mit der Erde verbunden war, geschützt. Ein Schlüssel war so angebracht, dass entweder eine von den Elektroden oder alle zusammen rasch mit dem einen Quadrantenpaar des Elektrometers verbunden werden konnte, während die beiden anderen immer zur Erde abgeleitet waren. Die Messung wurde in der gebräuchlichen Weise ausgeführt durch Beobachten der Bewegungsgeschwindigkeit der Elektrometernadel, nachdem das eine Quadrantenpaar mit dem Elektrometer verbunden war. Wird die Emanation aussendende Substanz nach *C* gebracht und der Luftstrom einige Minuten mit konstanter Geschwindigkeit durchgeleitet, so erreicht der durch das Gas gehende Strom einen stationären Wert. Die Zahl der Skalenteilstriche, die in der Sekunde durchlaufen wird, kann als Mass für den Strom angesehen werden.

Mit diesem Apparat bewirkt die Emanation von 10 g des gewöhnlichen Thoriumoxyds zwischen den drei untereinander verbundenen Elektroden und dem Cylinder einen Strom von $3{\cdot}3.10^{-11}$ Ampère. Dies entsprach bei Anwendung eines Elektrometers von mittlerer Empfindlichkeit einer Abweichung von 100 Skalenteilstrichen in 12 Sekunden,

Hosted by Google

so dass $^1/_{100}$ des Stromes rasch gemessen werden konnte, d. i. die von $^1/_{10}$ g Thoriumoxyd ausgesandte Emanation.

Das hundertmal empfindlichere Elektrometer ermöglichte nicht den Nachweis einer Emanation oder Radioaktivität in den Oxyden des Zinns, Zirkoniums und Titans, den anderen Elementen in derselben Gruppe des periodischen Systems.

Geschwindigkeit des Abfalls der Strahlung von der Emanation. Die drei Elektroden E, F, H dienten zum Vergleich der Geschwindigkeit der Strahlungsabnahme der Emanationen verschiedener Substanzen. In der erwähnten früheren Abhandlung ist gezeigt worden, dass das Strahlungsvermögen der Thoriumemanation in einer Minute auf den halben Wert abfällt. Infolge hiervon ist der für die Elektrode E beobachtete Strom grösser als für die Elektrode H. Kennt man die Geschwindigkeit des Luftstromes längs des Cylinders und die den Elektroden E, F und H entsprechenden Ströme, so kann die Geschwindigkeit des Abfalls der Strahlung leicht abgeleitet werden. Beabsichtigt man indessen nur, die Geschwindigkeit des Abfalles einer Emanation mit der einer anderen zu vergleichen, so braucht man in jedem Falle nur das Verhältnis der den Elektroden E, F und H entsprechenden Ströme zu vergleichen, indem man den Luftstrom konstant erhält. Ist das Verhältnis der Ströme dasselbe, so können wir schliessen, dass auch das Strahlungsvermögen in jedem Falle mit derselben Geschwindigkeit abnimmt. Der Vergleich der Emanation erfolgt somit sowohl qualitativ wie quantitativ. Bei den meisten Versuchen war der Strom gegen die Elektrode E ungefähr doppelt so gross wie der zur Elektrode H; die Geschwindigkeit des Luftstromes längs des Cylinders war so ungefähr 0·8 cm in der Sekunde.

Vergleich des Emanationsvermögens. Die Versuche hinsichtlich des Betrages der Emanation von verschiedenen Substanzen sind in allen Fällen vergleichsweise. Als Vergleichsobjekt diente gewöhnlich eine Probe von 10 g Thorerde der Handelsmarke, die eine bequem messbare Menge von Emanation lieferte. Es wurden zunächst Vorversuche über den Zusammenhang zwischen dem Gewicht der Thorerde und dem Betrage der Emanation, wie sie im Cylinder gemessen wird, gemacht. Die folgenden Zahlen zeigen, dass der Betrag der Emanation innerhalb der erwünschten Genauigkeitsgrenze dem Gewicht der Substanz direkt proportional ist.

Gewicht der Thorerde	Skalenteile in der Sek.
2 g	1·41
4 g	2·43
10 g	6·33
20 g	13·2

Korrektion wegen unvollkommener Isolation. Das Elektrometer zeigt in der Regel eine geringfügige Bewegung beim Trennen der Quadranten an, auch wenn sich in *C* kein Material, das Emanation aussendet, befindet. Dies ist auf einen schwachen Strom zurückzuführen, der hauptsächlich von der Stromleitung durch den Ebonit herrührt, wie auch von dem Strom, der von der erregten Radioaktivität bedingt wird, welche sich auf der negativen Elektrode während der Versuche im Laufe eines Tages ansammelt. Derselbe ändert sich von Tag zu Tag und kann in der Regel vernachlässigt werden; für den Fall, dass Körper von sehr geringem Emanationsvermögen vorliegen, muss eine Korrektur dafür angebracht werden. Die Anzahl der Skalenteile, die von der Elektrometernadel angezeigt wird, wenn kein emanierendes Material vorhanden ist, wird von der Anzahl abgezogen, die mit einer gegebenen Probe erhalten wird. Die korrigierte Zahl ergiebt den Strom, der von der Emanation allein herrührt.

Isolationsprobe. Die Eigenschaft leitender Gase, oberhalb eines gewissen Maximums denselben Strom unabhängig von der Spannung zu geben, liefert ein einfaches Mittel, um ohne Störung des Systems nachzusehen, ob die Isolation der Elektroden in allen Stufen eines langen Experiments vollständig bleibt. Es wurde gefunden, dass 50 Volt genügten, den maximalen Sättigungsstrom zu geben. Werden 100 Volt angewendet, so sollte der Strom derselbe bleiben, wenn die Isolation unverändert bleibt. Die Probe ist wertvoll, wenn das Emanationsvermögen von Lösungen zu prüfen ist, oder wenn Gase benutzt werden, die geeignet wären, die Isolation zu stören.

Veränderte Methode zur Vergleichung des Emanationsvermögens. Der in der ersten Abhandlung beschriebene Apparat (Fig. 1) zur Vergleichung der Strahlung kann ebenso zu einem Vergleich des Emanationsvermögens herangezogen werden. In dem Falle wird eine dicke Schicht Thorerde (einige Gramm) auf die Platte gestreut und mit zwei Schichten von gewöhnlichem Papier bedeckt. Dasselbe ist als geeignet befunden worden, die geradlinige Strahlung vollständig zurückzuhalten, während die Emanation ungehindert durchgeht. Der Strom wird dann gemessen, wenn ein stationärer Zustand, der von der Anhäufung der Emanation herrührt, erreicht ist. Dies dauert einige Zeit, und man muss Luftströmungen vermeiden. Aus diesem Grunde ist die Methode weniger bequem als die zuerst beschriebene, aber die nach den beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse sind fast ganz gleich. So ergab eine Probe von entemanierter Thorerde, welche nach der ersten Methode 12 % des Emanationsvermögens der Vergleichsprobe zeigte, nach der

zweiten Methode 13 %, während eine Probe von Thoriumoxyd, das aus Thoriumoxalat hergestellt worden war, nach den beiden Methoden, resp. 37 und 39 % ergab. Diese nahe Übereinstimmung in den Werten, die nach Methoden erhalten wurden, die im Charakter vollständig verschieden sind, ergiebt, dass die mit diesen Methoden erhaltenen Resultate einen hohen Grad von Vertrauen verdienen.

3. Die Entemanation der Thorerde und die Regeneration des Emanationsvermögens.

Das Emanationsvermögen der Thorerde wird, wie bereits erwähnt wurde, durch starkes Glühen zerstört. Ein näheres Studium dieses Umstandes bildet den ersten Schritt zur Untersuchung des Phänomens. Vorversuche hatten nicht zu einer vollständigen Vernichtung des Emanationsvermögens geführt, indessen wurde eine Verminderung auf etwa 15 % des ursprünglichen Wertes erreicht. Eine zwei Jahre hindurch aufbewahrte Probe dieses Präparates hatte diesen Wert unverändert behalten. Bei einem Versuche wurde Thorerde auf die höchste für Platingefässe anwendbare Temperatur erhitzt, indem sie eine Stunde lang in einen starken Gasolinofen gebracht wurde. Die Temperatur war so hoch, dass die Wände aus feuerfestem Thon schmolzen, und die Thonröhren eines Dreiecks Anzeichen beginnender Schmelzung hatten. Es stellte sich heraus, dass die Probe ungefähr 8 % ihres ursprünglichen Emanationsvermögens besass. Bei einem weiteren Versuch wurde ein kleiner mit Thorerde gefüllter Platintiegel eine halbe Stunde lang in einem kleinen Ofen durch eine starke Gebläseflamme mit einem Paar von kräftigen Blasebälgen erhitzt. Etwas Asbestwolle an der Aussenseite des Tiegels war vollständig geschmolzen, und die Temperatur war anscheinend nur wenig niedriger als im vorhergehenden Versuch. Weitere Versuche über die Zerstörbarkeit des Emanationsvermögens sind bisher noch nicht gemacht worden.

Eine geringe Menge von Thorerde behielt, als sie in einem Platintiegel ohne Schutz gegen Abkühlung über einer Gebläseflamme mit Blasebälgen von gewöhnlicher Grösse 5 Minuten lang erhitzt wurde, 45 % ihres Emanationsvermögens. Der Einfluss der Zeit und der Temperatur wurden studiert, indem gleiche Mengen in einem Platintiegel in einem gewöhnlichen Bunsenbrenner während verschiedener Zeiträume erhitzt wurden.

Nach einer Erhitzungsdauer von	10 Min.	betrug das Emanationsvermögen	61 %
„ „ „ „	1 Stde.	„ „ „	59
„ „ „ „	24 Stdn.	„ „ „	42

Hosted by Google

Es scheint somit, dass es für jede Temperatur oberhalb der Rotglut einen starken und praktisch plötzlich erfolgenden Abfall des Emanationsvermögens giebt, an den sich ein sehr allmählicher Abfall mit der Zeit bei Aufrechterhaltung der Temperatur schliesst: So wurde nach 5 Minuten langem Erhitzen in der Gebläseflamme, obwohl dies viel wirksamer war als ein Erhitzen während derselben Zeit auf die Temperatur des Bunsenbrenners, eher ein geringerer Erfolg erzielt als nach 24 stündigem Erhitzen auf die letztere Temperatur.

Einfluss von Feuchtigkeit. Der nächste Punkt, der zu prüfen war, betraf die Frage, ob der Verlust an Emanationsvermögen dem Verlust an Wasser und dem Trocknen der Thorerde durch Glühen zugeschrieben werden könne. Eine Probe entemanierter Thorerde (die ungefähr 14 % zurückbehielt) wurde in die Mitte einer Röhre aus Jenaer Glas gebracht, deren eines Ende verschlossen war und Wasser enthielt, während das andere zu einer Spitze ausgezogen war. Dieselbe lag in einem grossen Röhrenofen in geneigter Lage, und der Teil, welcher die Thorerde enthielt, wurde auf die höchste erreichbare Temperatur erhitzt, während ein langsamer Dampfstrom von dem Wasser an dem einen Ende über dasselbe geleitet wurde, der durch die Spitze entwich. Als das Wasser vollständig verdampft war, wurde die Spitze abgezogen und die Röhre in einer luftfreien Atmosphäre von Dampf erkalten gelassen. Das Emanationsvermögen der Thorerde war, wie die Prüfung ergab, auf etwa 7 % vermindert worden. Das fortgesetzte Erhitzen hatte somit das Emanationsvermögen vermindert, ohne dass der Dampf dasselbe regeneriert hätte.

Beim nächsten Versuch wurde das Umgekehrte versucht. Ferner wurden zwei genaue Parallelversuche mit gewöhnlicher Thorerde von normalem Emanationsvermögen angestellt. Im ersten wurde dieselbe in einer Porzellanröhre in dem Röhrenofen während drei Stunden erhitzt, während ungefähr 500 ccm Wasser aus einer Retorte über dasselbe destilliert wurden. Bei dem anderen Versuch wurde eine andere Menge Thorerde auf ganz gleiche Weise dieselbe Zeit hindurch erhitzt; der Dampfstrom wurde durch einen Strom trockener Luft ersetzt. Das Ergebnis war entscheidend: von jeder Probe war das Emanationsvermögen um genau den gleichen Betrag, nämlich um 50 % des ursprünglichen Wertes, vermindert.

Diese Versuche zeigen, dass Wasserdampf sowohl keinen Einfluss auf die Vernichtung des Emanationsvermögens der Thorerde ausübt, wie auch nicht die Wiedererlangung des Emanationsvermögens beeinträchtigt.

Hosted by Google

Die Regenerierung des Emanationsvermögens durch chemische Vorgänge. Nunmehr wurde die Frage in Angriff genommen, ob entemanierte Thorerde dadurch, dass man sie einer Reihe chemischer Veränderungen unterwirft, das Emanationsvermögen wieder gewinnt.

Es soll zunächst erwähnt werden, dass die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Thorerde nach dem Glühen stark verändert sind. Die rein weisse Farbe geht bei Temperaturen, die den ersten Stufen der Entemanation entsprechen, in ein helles Braun über, und nachdem die Thorerde der höchsten Temperatur ausgesetzt war, in ein reines Blassrot. Gleichzeitig wird die Löslichkeit der Substanz in Schwefelsäure stark vermindert. Ein Teil widersetzt sich auch nach langem und wiederholtem Kochen mit Schwefelsäure hartnäckig der Auflösung; indessen wird dieser Teil auch bei jeder folgenden Behandlung vermindert und scheint in keiner Beziehung von dem Rest der Substanz verschieden zu sein. Dagegen ist hinsichtlich der Leichtigkeit, mit der Chlor darauf einwirkt, wenn das Oxyd innig mit Kohle vermengt wird, kein Unterschied zu beobachten. Die Bildung des Chlorids nach dieser Methode ist der leichteste Weg zur Lösung von geglühter Thorerde.

Nach Vorversuchen stellte sich heraus, dass das Emanationsvermögen eine Eigenschaft ist, die sich nicht nur mit der Natur der chemischen Verbindung, sondern auch für dieselbe Verbindung sehr ausgesprochen mit der voraufgehenden Behandlung verändert. So besitzt das aus dem Oxalat hergestellte Oxyd in der Regel kein so grosses Emanationsvermögen als das zum Vergleich benutzte. Aus diesem Grunde wurden die beiden folgenden Parallelversuche ausgeführt, der eine mit der gewöhnlichen, der andere mit der entemanierten Thorerde, die 9—10 % des Emanationsvermögens der ersteren besass. Jede Probe wurde auf dem gewöhnlichen Wege in das Chlorid verwandelt, indem sie mit einer Zuckerlösung getränkt und verkohlt und das so erhaltene Gemisch von Oxyd und Kohle in einem Strome von trocknem Chlor erhitzt wurde. Darauf wurde jede Probe mit Wasser behandelt, das Thorium als Hydroxyd mit Ammoniak gefällt und das letztere gewaschen und bei 100° getrocknet. Das Ergebnis war entscheidend; denn beide Proben zeigten dasselbe Emanationsvermögen. In den ersten Tagen nach der Fällung nahm dieser Wert rasch zu, aber nach 14 tägigem Aufbewahren zeigten beide Proben ungefähr 260 % des Emanationsvermögens der als Vergleichsprobe benutzten Thorerde.

Somit zerstört die Entemanation der Thorerde das Emanationsvermögen nicht in unersetzlicher Weise; denn nach dem Auflösen und Wiederfällen besteht keinerlei Unterschied im Emanationsvermögen zwi-

Hosted by Google

schen gewöhnlicher und entemanierter Thorerde. Ein einfacher Schluss aus diesem Versuch ist, dass die Quelle des Emanationsvermögens durch Glühen nicht zerstört, sondern nur während dieser Zeit unwirksam gemacht wird.

4. Der Einfluss äusserer Bedingungen auf das Emanationsvermögen.

Die eben beschriebenen Versuche hatten zwei neue Gesichtspunkte ergeben. Thoriumhydroxyd besitzt ein Emanationsvermögen, das mit der Zeit nach der Herstellung zunahm, und als es seinen Maximalwert erreicht hatte, war es viel grösser als das des Oxyds. Ehe irgend welche Versuche unternommen wurden, war es daher notwendig, den Einfluss äusserer Bedingungen auf das Emanationsvermögen der Thoriumverbindungen eingehend zu studieren.

Einfluss der Temperatur. Der Einfluss der Temperaturerhöhung auf das Emanationsvermögen der Thorerde ist durch den Einen[1]) von uns schon vollständig untersucht worden. Die Ergebnisse zeigen, kurz gesagt, dass eine Steigerung der Temperatur bis zu einer gewissen Grenze — in der Nähe von Rotglut —, das Emanationsvermögen entsprechend vergrössert. Im Maximum beträgt dasselbe das Drei- bis Vierfache von dem bei gewöhnlicher Temperatur, und der vergrösserte Wert bleibt mehrere Stunden hindurch ohne jedes Anzeichen einer Abnahme mit der Zeit bestehen. Beim Abkühlen nähert sich das Emanationsvermögen wieder dem normalen Werte. Wird jedoch die angegebene Temperaturgrenze überschritten, so beginnt die Entemanation, und gerade während die hohe Temperatur aufrecht erhalten wird, fällt das Emanationsvermögen rasch auf einen Bruchteil des früheren Wertes. Beim Abkühlen ergiebt sich, dass die Substanz mehr oder weniger entemaniert ist. Es ist interessant, dass keine Zunahme des Emanationsvermögens beobachtet wird, wenn die Entemanation anfängt.

Die folgenden Versuche wurden unternommen, um den Einfluss des Abkühlens anzuschliessen. Die Platinröhre, die die Thorerde enthielt, wurde mit einer Filzhülle umgeben, die ein Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äther enthielt. Das Emanationsvermögen fiel auf 10 % des ursprünglichen Wertes. Beim Entfernen des Kältebades stieg das Emanationsvermögen wieder rasch fast auf den normalen Wert.

Bei einem anderen Versuch wurde etwas Thorerde in einem Platintiegel mit einem Gemisch von festem Kohlendioxyd und Äther umgeben und einige Stunden hindurch in einem Vakuum gehalten. Als die Thor-

[1]) Physik. Zeitschr. **2**, 429 (1901).

Hosted by Google

erde daraus entfernt, und die Temperatur wieder gestiegen war, besass sie genau denselben Wert des Emanationsvermögens wie eine gewöhnliche Probe; nach einigem Stehen an der Luft wurde sie wieder geprüft, und es konnte zwischen den beiden kein Unterschied erkannt werden. Somit bewirken Änderungen der Temperatur sehr ausgesprochene gleichzeitige Veränderungen des Emanationsvermögens, aber zwischen den Grenzen von -110^0 und der beginnenden Rotglut findet keine dauernde Änderung des Wertes statt.

Einfluss von Feuchtigkeit. Von Dorn (loc. cit.) war beobachtet worden, dass Feuchtigkeit eine geringe Steigerung des Emanationsvermögens der Thorerde und der Eigenschaft, auf umgebenden Oberflächen Radioaktivität zu erregen, bewirkte. Wir haben seine Ergebnisse bestätigt und durch die folgenden Versuche weiter ausgedehnt.

Zwei ähnliche Proben von Thorerde, die eine Woche lang verschlossen gehalten wurden, und zwar eine davon in einer trockenen Atmosphäre, die andere in mit Wasserdampf gesättigter Luft, zeigten eine Ab-, resp. Zunahme des Emanationsvermögens. Die feuchte Probe besass fast ein doppelt so grosses Emanationsvermögen wie die trockene. Vollständiger Ausschluss von Wasser durch Einschliessen der Proben während eines Monats in ein Vakuum mit Phosphorpentoxyd verminderte das Emanationsvermögen nicht weiter. Etwas Thorerde, die mit konzentrierter Schwefelsäure gemischt war, ergab bei starkem Schütteln ungefähr den halben Wert des sonstigen Emanationsvermögens. Diese Versuche zeigen, dass die Gegenwart von Wasser für das Zustandekommen der Erscheinung nicht wesentlich ist, wenn sie auch eine bemerkliche Vergrösserung bewirkt.

Des weiteren wurden Versuche über den Einfluss von Licht und Luft auf das Emanationsvermögen gemacht. Das wichtigste Ergebnis, das erhalten wurde, ist, dass das Emanationsvermögen der Thorerde sich nicht verändert, wenn sie unter verschiedenen Bedingungen in verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, dass dasselbe aber innerhalb verhältnismässig enger Grenzen schwankt, wenn die Thorerde der Luft ausgesetzt wird.

Thoriumhydroxyd. Diese Verbindung vergrösserte ebenso wie das Oxyd ihr Emanationsvermögen durch Wasserdampf. Ein Versuch, welcher dem oben für das Oxyd beschriebenen ähnlich war, ergab, dass das Emanationsvermögen der feuchten Probe 400 % von dem der Thorerde betrug, und das der trockenen Probe 300 %. Als die Proben während einer kurzen Zeit der Luft ausgesetzt wurden, glich sich der Unterschied aus. Kohlendioxyd, das von Thoriumhydroxyd aus der

Luft zu 2 % dem Gewichte nach aufgenommen wird, ist ohne Einfluss auf das Emanationsvermögen.

Einfluss des molekularen Zustandes und des Verteilungszustandes des Thoriums auf das Emanationsvermögen. Im Gegensatz zur Radioaktivität wird das Emanationsvermögen der Thoriumverbindungen keineswegs durch den vorhandenen Bruchteil an Thorium bestimmt. Der Einfluss der Temperatur auf die Entemanation von Thorerde und der hohe Wert des Emanationsvermögens des Thoriumhydroxyds erläutern dies. Thoriumsulfat, -oxalat und -nitrat besitzen nur niedriges Emanationsvermögen, während ein Thoriumkarbonat erhalten wurde, das den fünffachen Wert dieser Eigenschaft besass von dem der Thorerde. Im allgemeinen besitzt eine dichte krystallinische Verbindung als nicht sehr feines Pulver ein viel höheres Emanationsvermögen als eine spezifisch leichte Verbindung in einem viel feineren Verteilungszustande.

Auflösung vergrössert jedoch im allgemeinen das Emanationsvermögen von löslichen Thoriumsalzen stark. Bei einer sorgfältigen Bestimmung unter Verwendung von 20 g Thoriumnitrat in fein verteiltem Zustande ergab dasselbe nur 1·8 % des Emanationsvermögens der Thorerde. Wird dasselbe jedoch in Wasser gelöst und auf das Emanationsvermögen durch Durchleiten eines Luftstromes durch die Lösung geprüft, so giebt es etwa die dreifache Emanation aus wie Thoriumoxyd. Dies bedeutet, dass Auflösen in Wasser das Emanationsvermögen des Thoriumnitrats nahezu zweihundertmal vergrössert. Das Emanationsvermögen ist wie im festen Zustande, dem Gewichte der vorhandenen Substanz proportional, und innerhalb der untersuchten Grenzen wird es durch Verdünnen nicht sehr beeinflusst, denn eine Lösung von 10 g auf 25 ccm besass einen ähnlichen Wert, nachdem sie auf das Vierfache verdünnt wurde, wie vorher.

5. Die Ursache des Emanationsvermögens des Thoriums.

Die Abscheidung des *ThX* vom Thorium, über die in der ersten Mitteilung berichtet wurde, zeigte, dass nicht nur die Radioaktivität, sondern auch das Emanationsvermögen mit der Gegenwart eines Stoffes von anderem Charakter als Thorium in Beziehung steht. Die Lösungen, aus denen Thoriumhydroxyd durch Ammoniak gefällt worden war, besassen nach dem Konzentrieren ein fast ebenso grosses Emanationsvermögen wie die Lösungen, von denen ausgegangen worden war, während das gefällte Hydroxyd mehr oder weniger vollständig entemaniert war. Bewahrte man diese Präparate auf, so verschwand das Emanationsvermögen der Filtrate fast vollständig, während das des Hydroxyds in den

meisten Fällen allmählich zunahm und nach Verlauf von 14 Tagen ein Maximum erreicht hatte mit dem drei- bis vierfachen Werte der gewöhnlichen Thorerde. Diese Wiedererlangung des Emanationsvermögens im Falle des Hydroxyds war schon lange beobachtet worden, ehe man die ähnliche Veränderung seiner Radioaktivität bemerkt hatte. Beide Erscheinungen lassen sich auf ähnliche Weise erklären. Wird beim Fällen mit Ammoniak Sorgfalt auf die vollständige Entfernung des *ThX* gelegt, so ist das Thoriumhydroxyd zuerst fast vollkommen frei von Emanationsvermögen. Der geringe zurückbleibende Bruchteil von nur einigen Prozenten des Maximalwertes kann auf die Bildung von *ThX* während der zum Trocknen des Niederschlags nötigen Zeit zurückgeführt werden.

Die Geschwindigkeit der Zunahme und des Abfalles des Emanationsvermögens. Der zeitliche Verlauf des Abfalles des Emanationsvermögens seitens des *ThX* und der Wiedererlangung dieser Eigenschaft seitens der Thoriumverbindung, aus der jenes abgeschieden worden war, wurde dann parallel mit den schon beschriebenen ähnlichen Versuchen über Radioaktivität untersucht. Ein Viertel des für den letzteren Zweck benutzten konzentrierten Filtrats wurde genommen und der zeitliche Abfall des Emanationsvermögens wurde gemessen. Die Zunahme des Emanationsvermögens des Thoriumhydroxyds, aus dem es bereitet worden war, wurde ebenfalls verfolgt. Fig. 2 stellt die Ergebnisse dar.

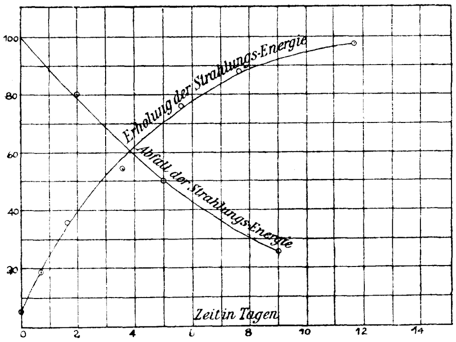


Fig. 2.

Die Abfallkurve ist nur annähernd; denn es ist nicht leicht, das Emanationsvermögen einer Flüssigkeit genau zu messen, ohne besondere Vorrichtungen für die Erhaltung eines konstanten Luftstromes, und ohne die Lösung zu schütteln.

Der Versuch führt, obwohl er nur einen vorläufigen Charakter hat, zu dem Schluss, dass das Emanationsvermögen nach demselben Gesetz und mit derselben Geschwindigkeit abfällt wie die Radioaktivität des *ThX*, und dass dies daher eine der Eigenschaften des letzteren und nicht des Thoriums ist. Die angegebene Abfallkurve zeigt, soweit man sich auf dieselbe verlassen kann, dass das Emanationsvermögen des *ThX* in jedem Augenblick seiner Radioaktivität proportional ist.

Hosted by Google

6. Die chemische Natur der Emanation.

Der folgende Inhalt hat Bezug auf die Emanation selbst und nicht auf das dieselbe hervorbringende Material. Es war damit beabsichtigt, nachzusehen, ob die Emanation chemische Eigenschaften besitzt, die sie mit irgend einer bekannten Stoffart identifizieren würden. Zur Zeit ihrer Entdeckung war beobachtet worden, dass sie unverändert durch konzentrierte Schwefelsäure hindurchgeht.. Dasselbe trifft ebenfalls für jedes Reagens zu, das versucht worden ist. Der Einfluss der Temperatur wurde zunächst ermittelt. Die Luft, die die Emanation enthielt, und die in der üblichen Weise durch Leiten über Thorerde hergestellt wurde, wurde durch die Platinröhre geleitet, die elektrisch auf die höchsten erreichbaren Temperaturen erhitzt wurde. Entsprechend wurde die Röhre durch festes Kohlendioxyd und Äther gekühlt. Dann wurde die Röhre mit Platinschwarz gefüllt und die Emanation in der Kälte durchgeschickt. Die Temperatur wurde allmählich gesteigert, bis die Grenze erreicht war. Der Erfolg des starken Erhitzens bestand in der vollständigen Umwandlung des Platinschwarz in Platinschwamm. Bei einem anderen Versuch wurde die Emanation durch eine Schicht von rotglühendem Bleichromat, das sich in einer Glasröhre befand, geschickt. Der Luftstrom wurde durch einen Wasserstoffstrom ersetzt und die Emanation durch rotglühendes Magnesiumpulver und rotglühendes Platinschwarz geschickt. In der entsprechenden Weise wurde Kohlendioxyd als indifferenter Gasstrom benutzt und die Emanation durch rotglühenden Zinkstaub geleitet. In allen Fällen ging die Emanation ohne merkliche Veränderung des Betrages hindurch. Wenn überhaupt etwas, so konnte nur eine schwache Zunahme beobachtet werden. Da die zum Durchtritt des Gases durch die Röhren benötigte Zeit bei hoher Temperatur derselben etwas kleiner war als bei niedriger, so war der stattfindende Abfall entsprechend geringer. Man wird bemerken, dass die einzigen bekannten Gase, die ohne Verlust durch alle angewendeten Reagenzien hindurchgehen können, die neuerlich entdeckten Glieder der Argongruppe sind.

Die Ergebnisse können aber auch in anderer Weise interpretiert werden. Wenn die Emanation in der Äusserung von erregter Radioaktivität auf die umgebende Atmosphäre bestünde, dann könnten die erhaltenen Ergebnisse erklärt werden. Dem Charakter der Versuche entsprechend war es nötig, in jedem Falle als indifferente Atmosphäre ein Gas zu benutzen, das durch das benutzte Reagens nicht angegriffen wurde. Rotglühendes Magnesium würde eine Emanation, die aus radioaktivem Wasserstoff besteht, nicht zurückhalten, oder rotglühender Zink-

staub ebenso nicht eine Emanation, die aus radioaktivem Kohlendioxyd besteht. Die Richigkeit dieser Erklärung wurde in der folgenden Weise geprüft. Kohlendioxyd wurde über Thorerde geleitet, dann durch ein T-Rohr, wo es mit einem Luftstrom zusammentraf und damit gemischt wurde; das Gemisch wurde gemeinsam zum Probiercylinder geleitet. Aber zwischen diesem und dem T-Rohr wurde ein grosses Natronkalkrohr eingeschaltet, und der Gasstrom wurde so von dem beigemischten Kohlendioxyd befreit, ehe derselbe im Cylinder auf Emanation untersucht wurde. Der Betrag der Emanation wurde ganz unverändert gefunden, gleichgültig ob Kohlendioxyd in der beschriebenen Weise über Thorerde geschickt wurde, oder ob ein gleich rascher Luftstrom unter Beibehaltung der übrigen Anordnung dafür ersetzt wurde. Die Annahme, dass die Emanation in einer Wirkung der erregten Aktivität auf das umgebende Medium besteht, ist somit ausgeschlossen. Sie ist a priori unwahrscheinlich wegen der sehr verschiedenen Abfallgeschwindigkeiten in den beiden Fällen.

Die obigen Versuche müssen daher so gedeutet werden, dass die Emanation ein chemisch indifferentes Gas ist von analogem Charakter, wie die Glieder der Argongruppe. Im Lichte dieser Thatsachen und der Ansicht, die schon über die Natur der Radioaktivität entwickelt worden ist, erhebt sich natürlich die Frage, ob die Gegenwart von Helium in Mineralien und sein unveränderliches Vorkommen mit Uran und Thorium mit deren Radioaktivität zusammenhängen könnte.

7. Die Natur des Emanationsvermögens.

Die voraufgehenden Versuche ordnen sich somit am einfachsten der Ansicht unter, dass ganz ebenso, wie ein chemischer Vorgang im Thorium stattfindet, durch den ein Stoff von nicht thoriumartigem Charakter gebildet wird, der letztere eine weitere Veränderung erfährt, bei der ein gasförmiges Produkt entsteht, welches im radioaktiven Zustande die Emanation ausmacht.

Man wird sogleich einsehen, dass diese sekundäre Veränderung von anderer Art ist wie die primäre; denn sie wird anscheinend in sehr ausgesprochener Weise durch äussere Bedingungen beeinflusst. Es war ja gezeigt worden, dass Feuchtigkeit, der Verteilungszustand und Temperatur den Wert des Emanationsvermögens beeinflussen. Von -80^0 ab bis zur Rotglut nimmt die letztere im Falle des Thoriumoxyds regelmässig zu, während das Verhältnis zwischen den Werten für Thoriumnitrat im festen und gelösten Zustande 1 : 200 ist. Die sekundäre Reaktion erscheint daher auf den ersten Anblick vielmehr zu den

Hosted by Google

gewöhnlichen chemischen Reaktionen zu gehören als die primäre. Es darf indessen nicht vergessen werden, dass die Gesetze, denen die Äusserung der beiden Phänomene, der Radioaktivität und des Emanationsvermögens unterliegen, notwendig sehr verschieden sind. Das erstere betrifft die Intensität der von einem festen Stoff ausgesandten Strahlung, die letztere die Entweichungsgeschwindigkeit eines Gases aus einem festen oder gelösten Stoff in die umgebende Atmosphäre. Da dieses Gas durch seine Radioaktivität entdeckt wird, und diese in ausserordentlich kurzer Zeit abfällt, so wird ein kleiner Verzug im Verlauf seines Entweichens den für das Emanationsvermögen erhaltenen experimentellen Wert stark beeinflussen. Andererseits ist jetzt sicher festgestellt, dass bisweilen Thoriumverbindungen, die durch Abscheidung des *ThX* chemisch entemaniert sind, mit der Zeit ihr normales Emanationsvermögen nicht wiedererlangen, sondern auf einem niedrigen Werte verbleiben. Bei einer Gelegenheit wurde ein Karbonat hergestellt, welches kaum etwas Emanationsvermögen besass, bis es wieder gelöst und gefällt wurde. Bei einem anderen Versuch wurden zwei Proben Hydroxyd, die aus verschiedenen Nitraten hergestellt waren, zusammen in Bezug auf die Zunahme des Emanationsvermögens geprüft. Dasjenige des einen wuchs normal auf seinen Maximalwert (wie in Fig. 2), welcher zwanzigmal so gross als der Minimalwert war. Das Emanationsvermögen der anderen Probe begann auf demselben Minimalwert, erreichte aber einen nur viermal so niedrigen Maximalwert. Als der Versuch unter denselben Bedingungen mit derselben Nitratprobe wiederholt wurde, verhielt sich die Verbindung normal. Es scheint somit, dass die Emanation in einigen Fällen fast vollständig am Entweichen im radioaktiven Zustande verhindert werden kann, in anderen Fällen, in denen keine sichtbare Besonderheit der physikalischen Bedingungen besteht, und wo andere ähnlich bereitete Präparate normales Verhalten zeigen, dagegen teilweise.

Dies sind Punkte, die in die Theorie nicht einbegriffen sind, und die noch zu erklären bleiben. Gegenwärtig kann darüber nicht entschieden werden, ob diese Änderungen des Emanationsvermögens durch eine Änderung in der Geschwindigkeit der Reaktion, bei welcher die Emanation entsteht, oder durch eine Veränderung in der für das Entweichen der letzteren benötigten Zeit bedingt werden. Die in der ersten Abhandlung über die Erhöhung des Anteils von erregter Aktivität in Verbindungen, die durch Glühen entemaniert worden sind, mitgeteilten Versuche scheinen die Ansicht zu begünstigen, dass die Veränderung noch fortdauert, aber dass die Emanation nicht entweichen

Hosted by Google

kann. Der Versuch über die regelmässige Änderung des Emanationsvermögens mit der Temperatur könnte ganz wohl durch beide Hypothesen erklärt werden.

8. Die durch Thorium erregte Radioaktivität.

Da die Emanation den Anlass zu der Erscheinung der erregten Radioaktivität giebt, und die letztere durch einen unsichtbaren Übergang von einem intensiv wirksamen Stoff bewirkt zu sein scheint, so muss angenommen werden, dass ein tertiärer Vorgang stattfindet. Die Emanation, ein gasförmiges Produkt der sekundären Reaktion, erfährt eine weitere stoffliche Veränderung unter Bildung eines dritten Reaktionsproduktes, welches die erregte Radioaktivität bewirkt. Die Thatsache, dass die Erscheinung nur ganz auf die negative Elektrode in einem elektrischen Felde beschränkt ist, führt auf die Vermutung, dass das positive Ion das übertragende Mittel ist. Ohne in dieser Abhandlung auf die Betrachtung der erregten Radioaktivität weiter einzugehen, soll doch erwähnt werden, dass die aufeinander folgenden Veränderungen, die im Thoriumatom stattfinden, auf dieser Stufe noch nicht beendet sind. So soll die Thatsache erwähnt werden, dass die erregte Radioaktivität zum Teil aus Kathodenstrahlen besteht und weiter, dass die Intensität der erregten Aktivität von der Zeit ihrer Bildung an zunächst zunimmt, genau wie im Falle des *ThX*, welches frisch vom Thorium abgeschieden ist, so dass die Zunahme den Einfluss des normalen Abfalles umkehrt. Die erregte Radiumaktivität verhält sich in einer ähnlichen Weise. Der Stoff, der in diesem Falle die erregte Aktivität bewirkt, scheint nicht homogen zu sein, sondern verhält sich bei seiner Wechselwirkung mit Säuren so, als ob er aus zwei verschiedenen Arten besteht (vergl. Physik. Zeitschr. 1902, 254).

9. Weitere theoretische Betrachtungen.

Es ist hinreichend klar gestellt, dass wir in der Radioaktivität des Thoriums und in analoger Weise in der des Radiums ein Anzeichen der Wirkung einer sehr komplizierten Reihe von Vorgängen haben, von denen ein jeder in der kontinuierlichen Bildung einer besonderen Art von aktivem Stoff besteht. Der komplizierte Charakter der Erscheinung führt auf eine wichtige Frage mit Bezug auf die fundamentale Beziehung zwischen den stattfindenden Vorgängen und der Radioaktivität. Bisher ist zur einfachen Erklärung die Annahme gemacht worden, dass der Radioaktivität eine chemische Umsetzung voraufgeht, deren Produkte einen gewissen Betrag von verfügbarer Energie besitzen, der im

Laufe der Zeit verloren geht. Eine etwas andere Auffassung steht wenigstens noch der Betrachtung offen und ist in einigen Beziehungen vorzuziehen. Radioaktivität kann eine Begleiterscheinung des Vorganges sein, indem der Betrag der ersteren in jedem Augenblicke dem letzteren proportional ist. Nach dieser Auffassung würde die nicht abscheidbare Radioaktivität vom Thorium und Uran durch den ersten Vorgang, bei welchem *ThX* und *UrX* gebildet werden, bedingt. Die Aktivität des *ThX* würde durch den sekundären Vorgang, bei dem die Emanation entsteht, bedingt, die Aktivität der Emanation durch einen tertiären Vorgang, bei welchem der die erregte Aktivität bedingende Stoff gebildet wird; dessen Aktivität stammt noch von weiteren Vorgängen. Das Gesetz über den zeitlichen Verlauf des Abfalles (Gleichung 1 im ersten Teil) erscheint in allen Fällen bis auf den primären als der Ausdruck des einfachen Gesetzes chemischer Umsetzung, nach welchem sich ein Stoff nur mit einer Geschwindigkeit umsetzt, die der zurückbleibenden Menge proportional ist. Bei dem primären Vorgange ist die zurückbleibende Menge unendlich gross im Vergleich zu der Menge, die sich in kurzer Zeit umsetzt, und daher ist die Reaktionsgeschwindigkeit konstant. Diese Ansicht liefert eine Erklärung dafür, dass das Emanationsvermögen des *ThX* der Radioaktivität proportional ist. Solange die letztere als Folgewirkung aufgefasst wird, ist kein Grund vorhanden, warum dies so sein sollte. Wird sie aber als eine Begleiterscheinung des Vorganges, bei welchem die Emanation gebildet wird, aufgefasst, so ergiebt sich das Resultat ganz natürlich. Daher sind weitere und exaktere Bestimmungen des Verlaufs der Zunahme und des Abfalls des Emanationsvermögens erforderlich.

Im Falle des Urans scheinen die Vorgänge, soweit sie durch die Radioaktivität verfolgt werden können, mit den für das Zustandekommen der Aktivität des *UrX* massgebenden Bedingungen übereinzustimmen. Es ist interessant, dass diese Substanz nur Kathodenstrahlen giebt, und dass dies viele Wochen hindurch nach der Trennung vom Uran fortdauert. Dies führt auf die Frage, ob irgend welche Beziehung zwischen der Natur der Strahlung und dem Charakter des Vorganges, bei welchem jene entstehen, aufgefunden werden kann.

Der einzige Einwand, der gegen diese Ansicht gemacht werden kann, ist die Existenz des Poloniums. Die Strahlungen dieses Körpers ähneln der nicht abscheidbaren Radioaktivität des Urans sehr, sowohl hinsichtlich des Durchdringungsvermögens, wie mit Bezug auf die Abwesenheit von ablenkbaren Strahlen. Aber alle bisherigen (Soddy loc. cit.) auf die Trennung des Poloniums vom Uran gerichteten Versuche sind fehl-

geschlagen, und bis dies erreicht ist, berührt die Existenz an sich die vorliegende Frage nicht. Es scheint, dass auf Grund der veränderten Auffassung die Erklärung der rückständigen Aktivität, die sowohl dem Uran wie dem Thorium eigentümlich ist, und der Beziehung zwischen Emanationsvermögen und der Radioaktivität des *ThX* befriedigender ist. Aber sowohl mit Rücksicht auf den letzten Punkt, wie wegen der Natur des Poloniums, muss noch weitere Einsicht abgewartet werden, ehe der Zusammenhang zwischen Radioaktivität und chemischer Umsetzung genügend genau festgestellt werden kann.

Macdonald Physics Building,
Macdonald Chemistry and Minings Building,
McGill University, Montreal.

Hosted by Google

Über Wasser in einigen Beziehungen zur Luft.

Von

F. Kohlrausch.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Diese, aus verschiedenen Anlässen entstandenen Versuche berühren einerseits die Aufgabe, mit einfachen Mitteln ein besonders reines Wasser herzustellen und zu benutzen. Ferner wird kurz über Beobachtungen berichtet, die nach bisher unbekannten Einflüssen der Atmosphäre auf das Wasser suchten, freilich mit einem wesentlich negativen Ergebnis. Deutlich wirksam scheinen nur die altbekannten Faktoren Kohlensäure und Ammoniak zu sein.

1. Reinigung von Wasser durch Ätzkalk.

Durch die folgende einfache Anordnung wurde das Ausgangsleitvermögen $0{\cdot}9.10^{-6}$ einer beträchtlichen Menge destillierten Wassers auf $0{\cdot}5.10^{-6}$ verkleinert. Auf den Hals des grossen Kolbens aus Jenaer Geräteglas[1]), der das Wasser enthielt, wurde aussen ein Ring von gelöschtem Kalk stark aufgetragen und dann ein auf der Flasche unten gut aufsitzender, über der Mündung jedoch Luft lassender Becher übergestülpt. Um die Wirksamkeit dauerhafter zu machen, wurde dem Becher wohl ein zweiter Kalkring aussen aufgepinselt und ein zweiter Becher darüber gestülpt.

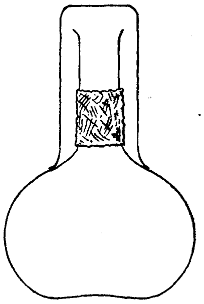


Fig. 1.

Durch die starke Diffusion um die Mündung der Flasche herum wird dem Ätzkalk die Kohlensäure der Luft in der Flasche rasch zugeführt, und die im Wasser enthaltene Kohlensäure folgt, wenn auch

[1]) Dieses Glas war, in Übereinstimmung mit meinen früheren Erfahrungen (Ber. d. d. chem. Ges. 1893, 3001) zum Aufbewahren vorzüglich geeignet. 200 ccm Wasser mit dem Leitvermögen $0{\cdot}77.10^{-6}$ in eine Geräteglasflasche mit Ätzkalivorlage eingefüllt und seitdem zehn Monate gestanden, zeigten dann $0{\cdot}81.10^{-6}$. Da die Beschaffenheit des Geräteglases nicht zu allen Zeiten die gleiche gewesen zu sein scheint, so werde bemerkt, dass diese Flaschen etwa aus dem März 1897 stammten.

langsamer, hinterher. Selbst bei ruhigem Stehen wurde das genannte Leitvermögen $0{\cdot}5.10^{-6}$ in einem Wasservorrat von mehreren Litern binnen wenigen Tagen erreicht, ein Erfolg, der mit so einfachen Mitteln kaum sonst erzielt worden sein wird.

2. Weitere Reinigung des Wassers durch Platin.

Diese Behandlung führt zu einem so kleinen Leitvermögen, nämlich $< 0{\cdot}3.10^{-6}$, wie es in Berührung mit Luft gewiss noch nicht erreicht worden ist. Sie wurde durch eine zufällige Beobachtung veranlasst.

Nämlich das, wie beschrieben mit Ätzkalk behandelte Wasser verminderte nun, in ein Widerstandsgefäss mit Platinelektroden gegossen, mit der Zeit von selbst sein Leitvermögen, z. B. in 30 Min. von 0·50 auf 0·43. Die Reaktion konnte in demselben Gefäss wiederholt ausgeführt werden; ein Wiederaustreten von Ionen aus den Elektroden wurde niemals bemerkt.

Wirksamer noch wurde das Wasser durch einen von Kohlensäure befreiten Luftstrom gereinigt, wobei, um das Leitvermögen messend zu verfolgen, das Platin wieder in der Gestalt von Elektroden vorhanden war. Diese hatten je etwa 4 qcm und waren, wegen der in § 5 zu erwähnenden Erscheinungen, blank.

Die Kohlensäure des langsam durchtretenden Luftstromes wurde mittels Vorlagen mit Ätzkalistücken absorbiert, die man zuvor erhitzt hatte, oder mit frisch gebranntem Marmor. Zwischen dem Kalkpulver und dem Wasser lag, um Staub zurückzuhalten, eine Anzahl von Verengungen und Erweiterungen. Die Absorptionsröhren waren etwa $^3/_4$ m lang. Die Kautschukverbindungen nach und zwischen ihnen bestanden aus ganz kurzen, vorher gut gereinigten Schlauchstückchen.

Eine enge Austrittsöffnung in das Wasser verteilte den Luftstrom in kleine Blasen. Freilich beanspruchen die Kapillarkräfte in dieser Öffnung für den ersten Austritt jedesmal einen beträchtlichen Unterdruck im Gefässe, so dass der Strom von Luftblasen periodisch stossweise verläuft. Um dies zu vermindern, dient der Reibungswiderstand, den die Luft in den oben erwähnten Verengungen und in einer ad hoc dem Zutrittsrohr selbst gegebenen kapillaren Verengung findet. Diese Reibung wirkt ausgleichend auf den Luftstrom.

Zum messenden Verfolgen des Vorganges war die durchgetretene Luftmenge an einem etwa 4 Liter fassenden Saugegefäss ablesbar, wie Fig. 2 zeigt.

Das Elektrodengefäss war von Herrn Richter in Berlin aus Jenaer

Hosted by Google

Thermometerglas XVI geblasen worden, weil dieses Glas unmittelbar ein dauerhaftes Durchschmelzen der Platinelektroden gestattet. Das Glas bewährte sich[1]) dem Wasser gegenüber als recht haltbar, steht freilich hinter einem guten „Geräteglas" oder gar dem Borosilikat-Thermometerglas Nr. 59 zurück. Es wurde vor dem Gebrauch warm ausgewässert, eine Massregel, die bei Glas 59 fast unnütz sein würde. Binnen Jahresfrist war später Wasser in dem Gefäss von 1 auf 3.10^{-6} gekommen, in einem zweiten Jahre von 1 nur auf 1·8.

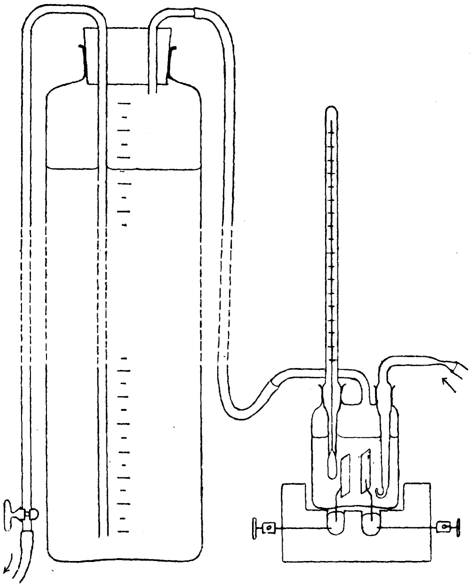


Fig. 2.

Die durch den Boden geschmolzenen Elektrodenstiele tauchen in Quecksilbernäpfe.

Als Beispiel diene ein Wasser, welches in der Kalkflasche (Figur 1) bereits auf $\varkappa . 10^6 = 0·55$ gekommen war. Letzterer Umstand ist unwesentlich; er zeigte nur, dass man es mit einem Wasser zu thun hatte, welches wenig feste Teile gelöst enthielt. Ohne Zweifel würde das Wasser, im ursprünglichen Zustande ($\varkappa = 10^{-6}$ ungefähr) eingefüllt, denselben Endwert angenommen haben.

Das Wasser erhielt nun, bei 18°, nach dem Durchtritt einer Luftmenge:

von	0	50	100	150	200	250	300	500	700	1000 ccm
$\varkappa . 10^6 =$	0·55	0·50	0·44	0·40	0·37	0·345	0·325	0·295	0·285	0·28

von da an nicht merklich weiter (unter 0·28) sinkend. Wiederholt sank bei solchen Versuchen das Leitvermögen auf diesen, in Berührung mit Luft gewiss noch nicht erreichten Wert. An Stelle der etwa 50 ccm dieser Versuche eine grössere Wassermenge ähnlich zu reinigen, wird nur mehr Zeit erfordern.

Dass bei dieser weiteren Reinigung des bereits mit Ätzkalk behandelten Wassers die Kohlensäure noch wesentlich mitgespielt hat, wird unwahrscheinlich sein. Es scheint vielmehr, dass Verunreinigungen, die

[1]) Kohlrausch, Wied. Ann. **44**, 606 ff. (1891); Ber. d. d. chem. Ges. 1891, 3568.

Hosted by Google

nach Entfernung der Kohlensäure zurückgeblieben waren, durch das Platin beseitigt werden. Zur Erklärung lässt sich heranziehen:

1. salpetrigsaures Ammonium. An dieses dachte man zuerst; allein Versuche mit einer Lösung dieses Körpers widerlegten die Vermutung. Der Körper verhält sich, nach dem Verlauf des Leitvermögens mit der Verdünnung beurteilt, wie ein gewöhnliches Salz. Die obige, von Kahlbaum bezogene Lösung, vom spezifischen Gewicht $s_{18/4} = 1{\cdot}040$, im Verhältnis je 1 : 4 verdünnend und die Äquivalentkonzentration m in der Annahme berechnend, dass in grosser Verdünnung das Ion NO_2 dem Ion NO_3 an Beweglichkeit gleichkomme[1]), fand man nämlich für:

$m =$	0·007	0·028	0·112	0·45	1·82 $\frac{\text{g-Äquiv.}}{\text{Liter}}$
$\Lambda_{18} =$	119	114	106	97	80

Dies stimmt ungefähr mit dem bei solchen Salzen (z. B. bei Kaliumnitrat) gewöhnlichen Verlauf.

Jedenfalls besteht hiernach in verdünnten Lösungen keine beträchtliche Hydrolyse, die man doch wohl fordern müsste, wenn der Luftstrom das Ammoniumnitrit verdampfen sollte. Es hielten sich ferner auch sehr verdünnte Lösungen des NH_4NO_2 in Berührung mit Platinelektroden tagelang merklich konstant. Dies gilt auch von einer $^1/_{50000}$-normalen Lösung[2]).

2. Ammoniak. Es ist wahrscheinlich, dass, wenn sich Ammoniumkarbonat im Wasser befindet, unter der kohlensäurefreien Atmosphäre neben dem Ätzkalk schliesslich freies Ammoniak zurückgeblieben ist, welches der von mir an Elektrolyten mit *H*- oder *OH*-Ionen bemerkten Absorption durch Platin unterliegt, die, wie Herr Kellner fand, bei Ammoniak zur (katalytischen) Zerstörung des Elektrolyten führt[3]). Man wird annehmen, dass zu diesem Zweck Sauerstoff anwesend sein muss.

---

[1]) Diese Annahme ist etwas willkürlich. Nach den Beobachtungen von Niementowski und Roszkowski würde man die Beweglichkeit von NO_2 etwas grösser schätzen als die von NO_3, denn für $m = {}^1/_{1024}$ finden die Verfasser die Differenz $NO_2 - NO_3$ aus dem Kalium-, Natrium- und Silbersalz etwa $= +25$, $+5$ und -1. Diese Abweichungen sind freilich sehr gross. — Eigene Versuche, wobei eine unter dem Exsikkator eingedampfte Menge des Salzes gelöst wurde, ergaben umgekehrt für NO_2 den kleineren Wert.

[2]) Der Versuch, ob Sonnenlicht einen Zerfall bewirke, führte zu einer kleinen Zunahme des Leitvermögens, doch müssten, um hierauf Gewicht zu legen, die Versuche ausgedehnt werden.

[3]) Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 220 (1885); Kellner, Wied. Ann. **57**, 89 (1896) (Seite 84 ist daselbst Na_2SO_3 in Na_2CO_3 zu berichtigen).

Hosted by Google

Hierauf können die oben beschriebenen Erscheinungen der zweiten Abnahme des Leitvermögens des Wassers zurückgeführt werden: bei der einen Versuchsart trat die Zerstörung des Ammoniaks ein, als die vorher von Kohlensäure befreite Lösung mit dem Platin in Berührung trat; bei den Luftstromversuchen vollziehen beide Prozesse sich miteinander, wobei die reichliche Anwesenheit des Sauerstoffs die Zerstörung des Ammoniaks befördert.

Der Vorgang verdient an sich wohl eine eingehendere Untersuchung von der chemischen Seite, da er zu den jetzt in den Vordergrund getretenen katalytischen Wirkungen des Platins auf *H*- und *OH*-Ionen gehört. Er muss aber auch bei feinen Messungen beachtet werden. Wasser, über dessen Leitvermögen in Berührung mit Platin man sicher sein will, muss schon vorher dauernd mit Platin in Berührung gestanden haben.

3. Aufbewahrung und Benutzung konstanten Wassers.

Konstante Beschaffenheit des Wassers ist für alle Zwecke angenehm, zuweilen wird sie in erhöhtem Grade verlangt. Ausser der Unangreifbarkeit des Gefässes muss dann berücksichtigt werden, erstens, dass wechselnd beschaffene Luft vom Wasser fern gehalten, und zweitens, dass es umgegossen werden kann, ohne dass fremde Stoffe zutreten.

Zu den trivialen Massregeln gehört, dass man den Vorrat nicht im bewohnten Zimmer oder gar im chemischen Arbeitszimmer aufbewahrt, sowie, dass man auch verstöpselte Flaschen gegen Staub bedeckt. Ferner glätte man Glasstöpsel, welche oft mit rauher Oberfläche geliefert werden, durch sanftes Schleifen in dem zugehörigen Tubus mit etwas Wasser; man wird oft überrascht sein, wie viel Glaspulver sich bei dem Einreiben anfangs ablöst. Ein sauberes Umgiessen wird durch Bepinseln des Ausgussrandes mit heissem Paraffin sehr erleichtert, welches lange haltbar ist, nicht benetzt wird und dem Wasser nicht schadet, was bei Tropfen, die am Glasrande eintrocknen, nicht immer zutrifft.

Giesst man dann am offenen Fenster um und ist mit dem Ausatmen dabei sparsam und vorsichtig, so wird man bei grösseren Mengen die Indentität des Übergegossenen mit dem Vorrat annehmen dürfen.

Wasser in einer Spritzflasche wird durch Einblassen mit dem Munde natürlich verdorben. Man soll mindestens nach dem Einblasen einen Luftstrom zurücksaugen.

Für das Umfüllen etc. kleinerer Mengen hat sich die folgende, bequeme Heberflasche bewährt, die bei der Bestimmung sehr kleiner Löslichkeiten verwendet wurde. Der Heber schliesst, um keinen Hahn

drehen zu müssen, mittels eines Siphons ab; das Rohr ist so weit von der Flasche abgebogen, dass das Wasser durch Neigen zum Überlaufen gebracht und durch Zurückneigen wieder aus dem äusseren Heberschenkel entfernt werden kann. In dem Masse, wie das Wasser verbraucht wird, schiebt man den Heber tiefer durch den paraffinierten Kork nach unten.

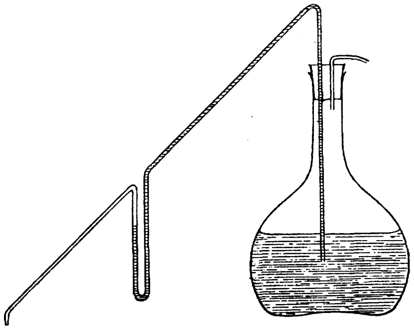


Fig. 3.

Das Heberrohr hat man nach seiner Herstellung mittels Durchdestillieren von Wasser dauerhaft gemacht, wobei man sich aber an der Beschaffenheit des Destillats schliesslich überzeugt hat, dass dieser Zustand wirklich eingetreten ist, was bei schlechten Gläsern nicht gelingt. Jenaer Glas Nr. 59 eignete sich auch hier vorzüglich. Lange im Rohr gestandenes Wasser wird man trotzdem erst ablaufen lassen.

Der Luftzutritt zur Flasche wird durch ein eng ausgezogenes Röhrchen, eventuell mit Wattepfropf, oder wenn die Kohlensäure vermieden werden soll, mit einem vorgelegten U-Röhrchen mit Ätzkalistücken, vermittelt.

Wenn der Umfüllende durch einen Schlauch in eine entfernte Gegend ausatmete, gelang es wohl, wiederholte Füllungen eines 15 ccm fassenden Widerstandsfläschchens mit Schwankungen des Leitvermögens um nur $\pm 0{\cdot}002 . 10^{-6}$ zu erzielen. Über dem Wasser in der Flasche war dabei atmosphärische Luft. Da die obige Schwankung dem Übertritt der atmosphärischen Kohlensäure aus etwa 0·1 ccm Luft in unsere 15 ccm Wasser entspricht, so sieht man, dass die beschriebenen Vorsichtsmassregeln nicht übertrieben sind.

4. Wasser in Silber aufbewahrt.

Etwa $^3/_4$ Liter Wasser hatten über ein Jahr verschlossen in einer Silberflasche gestanden. Das Leitvermögen betrug hinterher $2{\cdot}8 . 10^{-6}$, so dass eine irgend beträchtliche Menge eines Elektrolyten nicht in Lösung gegangen war.

Man wird hieraus schliessen dürfen, dass auch bei dem Silbervoltameter die Bedenken gegen ein lange andauerndes Auswässern eines Niederschlages nicht begründet sind.

Trotz dem vorigen erscheinen aber silberne Gefässe zum Aufbewahren von Wasser für feinere elektrolytische Zwecke wenig geeignet,

Hosted by Google

denn das „Wasser“ gehört hinterher zu den veränderlichen Lösungen; es erfährt im Widerstandsgefäss eine spontane, nicht unbeträchtliche Verminderung seines Leitvermögens, im vorliegenden Falle im ganzen um $0{\cdot}8.10^{-6}$, in dem kleinen Widerstandsgefäss mit platinierten Elektroden etwa einen Tag in Anspruch nehmend, wenn das Gefäss ruhig stand, aber durch Schütteln zu beschleunigen. Aus letzterem Umstande kann man schliessen, dass die Berührung mit dem Platin die Ursache bildet, und zwar ist es das fein verteilte Platin; neben blanken Elektroden war die Änderung viel kleiner.

Ob es sich dabei um eine Absorptionserscheinung in dem S. 196 beschriebenen Sinne handelt, wie bei den Mineralsäuren oder den Alkalihydraten sowie Karbonaten, so dass die verschwundene Menge bei der nachherigen Berührung der Elektroden mit reinem Wasser in dieses wieder langsam austritt, liess sich nicht sicher entscheiden. Wasser, welches gleich nach dem Ausgiessen des Silberwassers und Spülen des Widerstandsgefässes eingefüllt wurde, verunreinigte sich an den Elektroden nur um einen Betrag, der sich in einem Anwachsen des Leitvermögens um etwa $0{\cdot}1.10^{-6}$ äusserte. Man kann indessen aus so kleinen Leitvermögen bei Körpern, die keine neutralen Salze sind, nichts Quantitatives schliessen.

Es wird von vornherein wahrscheinlich sein, dass das von den Wandungen in Lösung gegangene sich als kohlensaures Silber in Lösung befindet. Der ungewöhnlich grosse Temperaturkoëffizient des Leitvermögens (0·0275 um 18°) stützt diese Annahme. Auch stimmt das Leitvermögen selbst seiner Grössenordnung nach mit der von Kremers für Ag_2CO_3 angegebenen Löslichkeit 30 mg / Liter.

5. Einflüsse der Elektroden.

Dass platinierte Elektroden durch ihr Absorptionsvermögen für Ionen, besonders aus nicht neutralen oder hydrolysierten Lösungen lästig werden können, ist bekannt.

Aber auch wenn die Elektroden nur mit Wasser oder Luft in Berührung kommen, muss man auf solche Nachwirkungen aufmerksam sein. Aus einem weniger guten Wasser in besseres versetzt oder auch nur zeitweilig aus dem letzteren an die Luft und wieder zurückgebracht, können sie, wohl auch hier im Zusammenhang mit der Kohlensäure, elektrolytische Stoffe abgeben. Selbst in beträchtlichen Wassermengen lässt sich dies daran erkennen, dass der zwischen den Elektroden gemessene Widerstand des Wassers bei ruhigem Stehen abnimmt und durch Rühren wieder steigt. Diese Reaktion kann sich, in abnehmen-

Hosted by Google

der Stärke, tagelang fortsetzen und bei neuer Füllung wiederholen. Man muss deswegen, wie bekannt, unter Umständen lange auswässern, um Elektroden wieder brauchbar zu machen; Digerieren befördert schon bei 30° die Reinigung sehr stark. Elektroden, die ausschliesslich für Wasser oder verdünnte Lösungen von grossem Widerstande bestimmt sind, werden blank gelassen oder nur leicht platiniert.

Es folgt aus diesen Vorgängen, dass ein genaues Arbeiten mit sehr verdünnten Lösungen im allgemeinen an die Benutzung nicht zu kleiner Mengen gebunden ist, und ferner dass, je reiner das Wasser, desto mehr sich die Schwierigkeiten, es konstant zu erhalten, häufen. Es werden Gefässe mit ganz dichten Verschlüssen nötig sein, wenn nicht die Anwendung eines reineren Wassers, als der atmosphärischen Berührung entspricht ($\varkappa . 10^{-6} = 0{\cdot}8$ im günstigsten Falle), mehr Gefahren als Vorteile bringen soll.

6. Wasser und atmosphärische Luft.

Diese Versuche waren begonnen worden, weil man gelegentlich fand, dass Wasser in der Luft sich in rätselhaft starker Weise änderte, und weil es selbstverständlich von höchstem Interesse sein würde, wenn die Atmosphäre, etwa vermöge ionisierter Bestandteile, derartige Wirkungen in veränderlicher Weise ausübte. Die Wirkungen wurden dann aber im Gegenteil wenig veränderlich gefunden; die eben erwähnten Einflüsse mögen daher, wie die in § 5 erwähnten, von den Elektroden ausgegangen sein.

Zuerst entnahm man den Luftstrom bei geöffnetem Fenster dem Zimmer. Da hier aber die Anwesenheit des Beobachters, auch wenn sie kurz dauerte, merklich war, so wurde die Luft später aus dem Freien zugeleitet. Sie wurde bei den verschiedenen Versuchen durch die etwa 40 ccm Wasser (über die Anordnung siehe Fig. 2) in Mengen von $2^1/_2$—12 Liter in einem Tempo durchgeführt, welches man zwischen etwa 5 und 25 ccm/min wechseln konnte.

Die Versuche erstreckten sich über eine Woche des Juli 1900 während Tages- oder Nachtstunden, allerdings mit wenig wechselndem Barometerstand (um 760 mm), aber mit starkem Wechsel in Temperatur, Wind-Richtung und Stärke, Bewölkung und Niederschlag, der wiederholt von starken Gewittererscheinungen begleitet wurde.

Das Wasser, immer demselben Vorrat entnommen, zeigte bei 22° anfangs durchschnittlich ein L.-V. von $1{\cdot}0 . 10^{-6}$. Der Luftstrom verringerte dieses ein wenig; das Gleichgewicht stellte sich nach dem

Durchgang von einigen Hundert Kubikzentimetern her. Die Abnahme war nicht in allen Fällen dieselbe, sie variierte indessen nur zwischen $-0{\cdot}02$ und $-0{\cdot}07.10^{-6}$. Während einer längeren Versuchsreihe zeigten sich Schwankungen um einige Prozente; aber Schlüsse auf einen Zusammenhang mit der Witterung liessen sich nicht ziehen. Bei klarem Himmel fiel das Leitvermögen allerdings einige Male etwas grösser aus als bei Bedeckung oder Regen, aber die Schwankung war nicht beträchtlicher als andere, die keine Veranlassung erkennen liessen.

Auch von den Gewittererscheinungen wurde ein Einfluss nicht konstatiert.

Sehr lange benutztes Wasser wuchs wohl dauernd um eine Kleinigkeit ($0{\cdot}02.10^{-6}$) des Leitvermögens an. Dies kann aber auf das Glas oder auf zufällige Umstände geschoben werden.

Bei der grossen und vielseitigen Bedeutung, welche man positiven Resultaten beimessen müsste, soll nicht behauptet werden, dass es ganz überflüssig wäre, die Versuche in etwas grösserem Massstabe fortzusetzen, und zwar in einem Gebiete ausserhalb eines Industriebezirkes. Man sieht aber aus dem Obigen, dass erhebliche Vorsichtsmassregeln aufgewendet werden müssten, um aus den wahrscheinlich kleinen Unterschieden Schlüsse zu ziehen.

In Übereinstimmung mit der in § 2 vertretenen Ansicht mag noch bemerkt werden, dass Wasser, welches durch einen kohlensäurefreien Luftstrom von etwa 1·0 auf 0·6 gebracht worden war, nachher durch atmosphärische Luft nicht auf den vorher beobachteten Betrag stieg.

Luft, die dem Zimmer entnommen wurde, äusserte sich in beträchtlichen Variationen: Das Leitvermögen, welches die Luft dem mit ihr geschüttelten etc. Wasser erteilt, bietet eine empfindliche Reaktion auf die Beschaffenheit der Luft. Die Anwesenheit eines Menschen oder das Brennen einer Gasflamme wird sehr bald bemerkt. Öffnen des Fensters drückt solche Reaktionen stark herunter, beseitigt sie aber keineswegs. Ausatmen in der Nachbarschaft der Zutrittsöffnung steigert das Leitvermögen in kurzer Zeit, aber die Wirkung verschwindet auch wieder rasch. Man kann sich so des Gleichgewichtszustandes dadurch versichern, dass man Schwankungen um denselben hervorbringt.

Charlottenburg, 13. Oktober 1902.

Hosted by Google

Über das
Verhalten von Natriumsulfat in wässeriger Lösung.

Von

A. Hantzsch.

In Wyrouboffs „Untersuchungen über die Lösungen“[1]) wird gegen die moderne Lösungstheorie unter anderem vor allem die Beobachtung angeführt, dass sich konzentrierte wässerige Lösungen von Natriumsulfat, je nachdem sie aus gewöhnlichem wasserfreien Glaubersalz oder aus geschmolzenem Thenardit bereitet seien, verschieden verhalten sollen: Aus ersteren werde, unter übrigens gleichen Bedingungen, unmittelbar nach der Lösung durch Alkohol das gewöhnliche wasserhaltige Glaubersalz, aus letzteren dagegen wasserfreier Thenardit ausgefällt. Diese höchst merkwürdige Thatsache wäre für die Theorie der Lösungen von geradezu fundamentaler Bedeutung; denn aus ihr würde zu schliessen sein, wie dies auch von Wyrouboff geschieht, dass in konzentrierten wässerigen Lösungen des Thenardits, vielleicht infolge von Übersättigungserscheinungen, dieses wasserfreie Salz als solches — oder wenigstens in einem von der Lösung des Glaubersalzes verschiedenen Zustand — enthalten sei.

Ich habe deshalb diese Versuche von Wyrouboff durch Herrn L. Lendle einer genauen Nachprüfung unterziehen lassen. Zunächst wurde die Möglichkeit, welche Ostwald in seinem Referat[2]) über Wyrouboffs Arbeit zur Erklärung des sonderbaren Phänomens heranzieht, wonach „im vorliegenden Falle festzustellen wäre, ob es sich nicht um die Mitwirkung der sehr verbreiteten Keime des Glaubersalzes handelt,“ dadurch geprüft, dass den nach Wyrouboffs Vorschrift dargestellten Lösungen abwechselnd Thenardit- oder Glaubersalzkrystalle vor der Fällung durch Alkohol eingeimpft wurden: allein beide Lösungen verhielten sich hierbei ganz gleich; also kann die angebliche Verschiedenheit nicht auf dem Vorhandensein oder Fehlen von Keimen beruhen.

Allein die Erklärung dieses Phänomens hat sich weit einfacher erledigt: Die Angaben Wyrouboffs beruhen auf einer Täuschung;

---

[1]) Bull. Soc. Chim. 1901, 105—130. [2]) Diese Zeitschr. **37**, 626 (1901).

seine Beobachtungen sind, wohl deshalb, weil keine Analysen und keine genauen Temperaturmessungen ausgeführt wurden, unrichtig.

Wyrouboff beschreibt seine Versuche folgendermassen:

„J'ai fait des solutions, que j'appellerai A et B à 20 % à la température ambiante 25°. La première avec le sulfat anhydre ordinaire α, et la seconde avec le sulfat fondu γ, et je les ai précipitées immédiatement par leur volume d'alcool."

Zum Verständnis der Bezeichnungen α und γ sei angeführt, dass Wyrouboff vier verschiedene Thenardite unterscheidet:

α-Thenardit; aus bei gew. Temperatur entwässertem Glaubersalz.
β-Thenardit; bei 180° entwässert; klinorhombisch.
γ-Thenardit; bei 500° geschmolzen; orthorhombisch.
δ-Thenardit; nur über 500° beständig; hexagonal.

Bei der Fällung mit Alkohol soll nun Lösung A aus α-Salz Glaubersalz ($Na_2SO_4 + 10\,H_2O$) liefern, das leicht an seiner Form und an seiner Verwitterung zu erkennen sei, während Lösung B aus γ-Salz stark doppeltbrechende Krystalle von Thenardit (Na_2SO_4) geben soll[1].

Es werden jedoch nur diese rein physikalischen Unterschiede angegeben, bei denen man sehr leicht einer Täuschung zum Opfer fallen kann, zumal das gewöhnliche monokline Glaubersalz auch doppeltbrechend ist. Zu entscheiden ist hier durch die Analyse, unter genauem Einhalten gleicher Bedingungen (Temperaturen) ob und inwieweit eine Wasseraufnahme stattgefunden hat.

Bei Wiederholung obiger Versuche wurden sowohl aus durch Verwitterung von Dekahydrat erhaltenem, als auch aus geschmolzenem, wasserfreiem Glaubersalz (also sogen. γ-Salz) bei 25° möglichst rasch 20%ige wässerige Lösungen bereitet, und diese sofort mit dem gleichen Volum Alkohol gefällt. Der Alkohol wurde hierbei teils auf einmal unter gutem Umrühren oder Umschwenken zugegeben, teils aber auch vorsichtig aufgeschichtet und dann erst durch Umschütteln gemischt.

Hierbei schieden sich zwar die Salze der beiden Lösungen meist äusserlich etwas verschieden aus, namentlich hinsichtlich der Grösse ihrer Krystalle, was, wie gefunden wurde, nur durch Temperaturunterschiede bei der Fällung bedingt war, — jedoch, was allein wesentlich ist, die Lösungen aus α- und γ-Natriumsulfat verhielten sich nicht verschieden.

---

[1]) „Le précipité de la solution *A* ne renferme que de l'hydrate à $10\,H_2O$, facilement reconnaissable à sa forme et à son efflorescence; celui de la solution *B* ne renferme que les cristaux très biréfringents de la thenardite."

Wyrouboff.

Die ausgefallenen Salze wurden dann augenblicklich, teils auf einem Saugplattenfilter, teils auf einer Thonplatte abgesaugt, teils endlich auch unter der Filterpresse abgepresst; sodann wurde das Wasser durch Gewichtsverlust bestimmt. Der Wassergehalt betrug hiernach in den Lösungen A und B gleichartig 54·9—55·6 %; berechnet ist für 10 Mole Wasser 55·9 %. Die genauesten Resultate, nämlich 55·60 % für das aus Lösung A und 55·45 % für Salz aus Lösung B wurden bei der Behandlung der Fällungen mit der Filterpresse erhalten.

Alle diese durch Alkohol gefällten Salze, sowohl von Lösung A als auch B, lösten sich auch, genau wie gewöhnliches Glaubersalz, stets unter gleich grosser Wärmeabsorption in Wasser wieder auf, während sowohl beim Lösen des bei niederer Temperatur entwässerten, als auch des geschmolzenen Salzes die Temperatur der Lösung A und Lösung B nach verschiedenen Versuchen gleichartig um reichlich 3° stieg. Eliminiert man nun diesen Einfluss der verschiedenen Lösungswärmen dadurch, dass man die mit Wasser von 25° bereiteten Glaubersalz- und Thenarditlösungen möglichst rasch vor dem Alkoholzusatz auf gleiche Temperatur bringt, so werden alle Lösungen (auch die aus bei beliebig hoher Temperatur entwässertem Salz hergestellten) völlig gleichartig gefällt. Bleibt die Temperatur trotz der durch den Alkohol hervorgerufenen weiteren Erwärmung unter 32°, — was sicherer gelingt, wenn die Lösungen vorher nur 24° (statt 25°) zeigen, — so scheiden sich stets direkt die grossen durchsichtigen Nadeln des Glaubersalzes aus, während, wenn die Temperatur beim Mischen bis über den Umwandlungspunkt steigt, natürlich auch Thenardit, und zwar in Form eines mikrokrystallinischen Pulvers, gefällt wird. Letzteres tritt leicht ein, wenn die Lösungen vorher 25° warm waren, und Alkohol von „gewöhnlicher“ Temperatur rasch hinzugefügt wurde. Da nun Wyrouboff anscheinend Lösungen von 25° ohne Rücksicht auf die Mischungstemperatur gefällt zu haben scheint, so ist es leicht begreiflich, dass alsdann das gefällte Salz nicht nur aus Glaubersalz, sondern zum Teil auch aus Thenardit bestanden haben wird. Die Menge des letzteren kann unter den erwähnten Bedingungen natürlich nur gering sein, so dass sie sich während des Absaugens schon wieder hydratisieren wird und deshalb nicht analytisch nachweisbar ist.

Nur wenn die Temperatur der Fällung und der Isolierung des Sulfats beträchtlich über dem Umwandlungspunkt liegt, lässt sich auch die Fällung von wasserfreiem Salz nachweisen.

Dass die Versuche Wyrouboffs nur durch die beim Zusatz von absolutem Alkohol bedingte Temperaturerhöhung beeinflusst worden sind,

Hosted by Google

geht schliesslich auch daraus hervor, dass, wenn man 70—75%igen Alkohol, dafür aber das doppelte Volum hinzufügt, — wodurch sich die Temperatur beim Mischen nicht merklich ändert — aus allen Lösungen nur grosse Krystalle von Glaubersalz gefällt werden; ebenso, wenn man den absoluten Alkohol durch Aceton ersetzt.

Aus demselben Grunde war auch, wie zu erwarten, die Leitfähigkeit aller gleichkonzentrierten, frisch bereiteten Lösungen von Natriumsulfat gleich gross und blieb beliebige Zeit lang konstant.

Auch die optische Untersuchung, die in freundlicher Weise von Herrn Prof. Dr. Beckenkamp ausgeführt wurde, bestätigte die Resultate der chemischen: Erhalten wurden stets, auch wenn nach Wyrouboff angeblich Thenardit vorliegen sollte, prismatisch ausgebildete Krystalle, welche parallel ihrer Längsrichtung auslöschen. Unter Zuhilfenahme eines Gipsblättchens (rot, erster Ordnung) erscheint die Interferenzfarbe in allen Fällen gelb und blau, und zwar immer in gleichem Sinne: Die Längsrichtung ist stets die Richtung der grössten optischen Elastizität; die Krystalle zeigen also immer dieselbe schwächere Doppelbrechung des Glaubersalzes.

Auch diese Bestimmungen wurden wie alle anderen so rasch als möglich vorgenommen, damit nicht etwa durch zu langes Warten eine Veränderung des betreffenden Zustandes stattfinden konnte.

Dass hierbei ab und zu auch einige Kryställchen wasserfreies Salz, aber nur als sekundäre Produkte erhalten werden, ist nach obigem leicht verständlich.

Wenn endlich nach Wyrouboff der aus Lösungen abgeschiedene „Thenardit“ sich schon äusserlich von dem rasch verwitternden Glaubersalz dadurch unterscheiden soll, dass er seinen Glanz beibehält, so liegt hierin doch kein Gegenbeweis gegen das Vorhandenseln von Glaubersalz. Bekanntlich halten sich unverletzte Krystalle, z. B. gerade von Glaubersalz, länger unverändert, während verletzte Individuen von der beschädigten Stelle aus unter übrigens gleichen Bedingungen ziemlich rasch verwittern. Kleinere Krystalle halten sich aber natürlich leichter intakt, als grössere. Nun fällt, wie nach obigem bestätigt wurde, das als Thenardit angesprochene Salz kleinkrystallinisch aus, und behält, wie in der That bestätigt werden konnte, in der Regel, wenigstens dem Augenscheine nach, erheblich länger seine Durchsichtigkeit, als die grösseren, auch von Wyrouboff als Glaubersalz erwiesenen Krystalle. Diese Erscheinung könnte vielleicht zu der Täuschung veranlasst haben, dass die kleinen Kryställchen nicht verwittern, also Thenardit gewesen sein sollten.

Hosted by Google

Zum Schluss sei nur noch noch kurz erwähnt, dass auch andere leicht lösliche Salze in ähnlicher Weise wie Natriumsulfat auf ihren Wassergehalt untersucht wurden, wenn sie durch Alkohol ausgefällt wurden: nämlich sekundäres Natriumphosphat und Magnesiumsulfat, wobei letzteres sowohl als Bittersalz, als auch als Kieserit angewandt wurde. Auch hier wurden bei gleicher Temperatur stets die gleichen Salze, bei steigender Temperatur erwartungsgemäss die gleichen wasserärmeren Salze erhalten.

Nach alledem verdienen jedenfalls auch die anderen Versuche Wyrouboffs, wonach Salze von Rubidiumdichromat in zwei verschiedenen Formen neben ihrer gesättigten Lösung beliebig lange nebeneinander unverändert bestehen können, — oder Cerium- und Thoriumsulfat in verschiedenem Zustande der Hydratisierung auch in wässeriger Lösung erhältlich seien u. a. m. — einer sehr sorgfältigen Nachprüfung.

Diese Nachprüfungen an Lösungen von Natriumsulfat haben jedenfalls ergeben, dass deren Verhalten mit der modernen Theorie der Lösungen nicht in Widerspruch, sondern in vollkommener Übereinstimmung steht.

Herrn L. Lendle statte ich für die Ausführung obiger Versuche meinen besten Dank ab.

Hosted by Google

Das Gleichgewicht zwischen Harnstoff und Ammoniumcyanat.

Von

James Walker.

In seiner Abhandlung[1]) über die Zersetzung des Harnstoffs in wässeriger Lösung schreibt Herr Ch. E. Fawsitt (Seite 626), „so scheint im Gegensatz zu Walkers Messungen das Gleichgewicht zwischen Harnstoff und Cyanat sich ein wenig mit der Temperatur zu verschieben", und auch in der Zusammenfassung (Seite 629): Das Gleichgewicht $K = \frac{CNO' \times NH_4^{\cdot}}{CO(NH_2)_2}$ scheint sich im Gegensatz zu Walkers Messungen bei steigender Temperatur in geringem Masse zu Gunsten des Ammoniumcyanats zu verschieben". Es liegt wohl hier ein Missverständnis vor. In der von Herrn Fawsitt citierten Abhandlung über Harnstoffbildung[2]) heisst es: „we must conclude that temperature influences the end point but little, since at 100° it stands at 95 per cent (also 5%) Cyanat), and at 39° lies between that figure and 97·5 per cent (also 2·5% Cyanat) at the utmost, being in all probability much nearer the former than the latter". Die direkte Ermittelung der Gleichgewichtsverhältnisse durch Analyse ergab wegen Karbonatbildung ziemlich unsichere Zahlen, doch zeigt sich schon hier, dass der Temperatureinfluss gering ist, und bei Temperaturzuwachs zu Gunsten des Cyanats. Es existiert also zwischen meinen ersten Messungen einerseits und denjenigen Herrn Fawsitts andererseits überhaupt kein Gegensatz.

In einer späteren von Herrn Fawsitt übersehenen Abhandlung[3]) habe ich durch Leitfähigkeitsmessungen an synthetischen Lösungen versucht, die Gleichgewichtsverhältnisse bei verschiedenen Temperaturen näher zu präzisieren. Es ergab sich, dass eine $^1/_{10}$-norm. Lösung bei 32° 3·2% und bei 100° 6·5% Ammoniumcyanat enthielt. Obgleich auch diese Zahlen keinen grossen Anspruch auf Genauigkeit machen, so ist

---

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 601 (1902).

[2]) Walker und Hambly, Journ. Chem. Soc. **67**, 746 (1895).

[3]) Walker und Kay, Journ. Chem. Soc. **71**, 507 (1897).

Hosted by Google

doch sicher, dass Temperaturerhöhung Ammoniumcyanatbildung aus Harnstoff verursacht.

Aus den thermochemischen Daten geht dasselbe hervor. Es ist nämlich von mir[1]) bestimmt worden, dass die Umwandlung von festem Ammoniumcyanat in festen Harnstoff mit einer Wärmeentwickelung von 4900 cal. verbunden ist. Nun ist die Lösungswärme des Cyanats — 6200 cal., und die des Harnstoffs — 3600 cal. Die Umwandlungswärme gilt freilich für 90°, während die Lösungswärmen für Zimmertemperatur gelten, doch lässt sich aus diesen Daten in erster Annäherung berechnen, dass die Umwandlungswärme in wässeriger Lösung eine positive Grösse von etwa 7500 cal. ist. Da die Umwandlung des Cyanats in Harnstoff eine Wärmeentwickelung hervorruft, so folgt, dass bei Temperaturzuwachs das Gleichgewicht im Sinne der Rückverwandlung sich verschiebt.

Setzen wir die Richtigkeit obiger Zahl voraus, so können wir durch die van't Hoffsche Gleichung:

$$4{\cdot}6\,(\log_{10} k_2 - \log_{10} k_1) = q\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

die Änderung der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur berechnen und daraus einen zahlenmässigen Vergleich der verschiedenen Bestimmungsmethoden erhalten. Aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der entgegengesetzten Reaktionen bei 90° berechnet Herr Fawsitt[2]) die Gleichgewichtskonstante zu 0·00031, entsprechend einem Cyanatgehalt von 5·4 %. Nehmen wir diese Zahl als Ausgangspunkt, so erhalten wir unter Anwendung der van't Hoffschen Formel den Wert 6·1 % als den Cyanatgehalt bei 99°. Aus dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bei dieser Temperatur berechnet sich dagegen der Wert 6·8 %. Schliesslich ist der von Kay und mir bei 100° direkt gefundene Wert 6·5 %.

Die Übereinstimmung dieser auf drei verschiedenen Wegen erhaltenen Werte ist also eine sehr befriedigende.

---

[1]) Walker und Wood, Journ. Chem. Soc. 77, 28 (1900).

[2]) a. a. O. S. 625.

Dundee, University College.

Elektrisches Leitvermögen von Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen.

Von

W. A. Roth.

Einleitung.

Die Hittorfsche Überführungszahl und das elektrische Leitvermögen starker Elektrolyte in rein wässerigen Lösungen sind im Laufe der letzten Jahre häufig und mit immer steigender Genauigkeit bestimmt worden, so dass dieses Gebiet — wenigstens für „Zimmertemperatur" — fast als abgebaut gelten darf. Die interessante Frage, welchen Einfluss der Zusatz einer gewissen Menge eines Nichtelektrolyten auf die Überführungszahl und das Leitvermögen hat, ist bisher nur in relativ wenigen Fällen an der Hand von genauen Experimentaldaten beantwortet worden. Die Frage ist in ihrer Allgemeinheit nicht zu lösen; aber selbst über den Einfluss des am bequemsten zugänglichen Nichtelektrolyten, des Äthylalkohols, liegen nur wenige genaue Studien vor.

R. Lenz[1]) hat die Überführungszahlen der Anionen von KJ und K_2CrO_4 in wässerigem Äthylalkohol bestimmt. Die Zahlen (0·514, 0·49 und 0·46) weichen von den für rein wässerige Lösungen gefundenen (0·520, 0·47 und 0·51) wenig ab, und Lenz zog den Schluss, dass die Überführungszahl durch Alkoholzusatz nicht geändert wird. Dieser Schluss ist von Arrhenius[2]) und Wakeman[3]) übernommen und zum Fundament weitgehender Spekulationen gemacht worden. Genauere Versuche von Bogdan[4]) stellen indessen einen Einfluss des Alkoholzusatzes auf die Überführungszahl ausser Frage. So erhöht z. B. ein Zusatz von einem Gewichtsteil Äthylalkohol zu drei Gewichtsteilen einer verdünnten ($^1/_{30}$—$^1/_{90}$-normalen) KBr-Lösung die Überführungszahl des Kations bei 18° um durchschnittlich 0·007. Ähnliches zeigen demnächst in extenso zu pu-

---

[1]) Mém. de l'acad. imp. r. de St. Pétersbourg (7) **30**, 1882. — Ref. Wied. Ann. Beibl. **7**, 399—406 (1883).

[2]) Diese Zeitschr. **9**, 500—501 (1892).

[3]) Diese Zeitschr. **11**, 51 (1893).

[4]) Diese Zeitschr. **37**, 686—689 (1901).

Hosted by Google

blizierende Versuche bei 18° von Hornbostel für KCl und von Eisenstein[1]) für $NaCl$, deren Resultate ich hier kurz zusammenstelle.

KCl. 18°.

H_2O. (Bogdan[2]))		Äthylalkohol 10 Volum°/o. 8.02 Gew.°/o			(Hornbostel) 25 Volum°/o. 20.33 Gew.°/o.		
V	n_k	V	n_k		V	n_k	
		29.00	0.505		29.58	0.518	
c. 30	0.495	28.86	0.506	0.506	29.58	0.518	0.519
		28.85	0.507		29.03	0.522	
			0.508			0.522	
c. 60	0.498	59.37	0.507	0.507	59.27	0.521	0.520
			0.505			0.518	
			0.504			0.516	
c. 90	0.498	88.66	0.502	0.503	90.41	0.525	0.519
			0.504			0.515	
			0.503				
c. 120	0.497	119.40	0.504	0.506			
			0.510				
Mittel	0.497		0.506			0.519	

$NaCl$. 18°.

H_2O (Bogdan[2]))		Äthylalkohol (Eisenstein[1])). Vol.°/o 10	Gew. 8.01	Vol.°/o 20	Gew. 16.23	Vol.°/o 25	Gew 20.41	Vol.°/o 30	Gew. 24.58	Vol.°/o 40	Gew. 33.10
V	n_k	V	n_k	V	n_k	V	n_k	V	n_k	V	n_k
c. 30	0.395	29.55	0.401	30.01	0.408	30.03	0.415	30.04	0.418	30.45	0.422
c. 60	0.397	58.10	0.406	60.39	0.412	59.71	0.417	59.75	0.426	59.84	0.425
c. 90	0.396	89.08	0.406	92.13	0.412	89.63	0.416	89.85	0.423	89.78	0.427
c. 120	0.395	118.61	0.407	119.56	0.414			78.40	0.422		
Mittel ohne $V=30$	0.396		0.401		0.413		0.417		0.424		0.426

Für ternäre Elektrolyte, für die nicht nur der Grad, sondern auch die Art der Dissociation durch den Alkoholzusatz geändert werden kann, scheint die Überführungszahl (nach noch nicht publizierten Versuchen mit $BaCl_2$ von Goldberger) durch Alkoholzusatz in ziemlich komplizierter Weise beeinflusst zu werden (S. 211).

Es ist nun von Interesse, das elektrische Leitvermögen der untersuchten Lösungen zu kennen. Ich habe zunächst die beiden von Hornbostel untersuchten Reihen von KCl-Lösungen in Angriff genommen, um zu sehen, ob die gewöhnlichen Arbeitsmethoden auch für alkoholhaltige Lösungen genaue Resultate liefern.

[1]) Dissertation Berlin 1902.

[2]) Diese Zeitschr. **37**, 684—685 (1901).

Hosted by Google

Überführungszahl des Cl im $BaCl_2$ bei 18°.
(Goldberger.)
Volumprozente Äthylalkohol.

V	0	10	20	25	30	40
	n_{Cl}	n_{Cl}	n_{Cl}	n_{Cl}	n_{Cl}	n_{Cl}
c. 30	0·543	0·531	0·540	0·549		0·533
c. 60	0·548	0·536	0·543	0·551	0·545	0·536
c. 90	0·553	0·545	0·547	0·550		0·536
c. 120	0·554	0·546				

Die Annahme, dass man direkt aus dem molekularen Leitvermögen der Lösung eines starken Elektrolyten dessen Dissociationsgrad finden kann, hat sich nach den Diskussionen der letzten Jahre zum mindesten als unsicher erwiesen. Für wässerig-alkoholische Lösungen hat Cohen[1]) gezeigt, dass $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ nicht den Dissociationsgrad des gelösten Salzes darstellen kann. Arrhenius[2]), Walker und Hambly[3]) und Wolf[4]) nehmen an, dass der Dissociationsgrad wie die relative Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen starker einbasischer Elektrolyte durch Zusatz geringer Mengen Äthylalkohol zur wässerigen Lösung (bis 10 Volumprozente) nicht merklich beeinflusst wird. Aber die Annahme ist unbewiesen, und selbst wenn man sie acceptiert, würde man den Dissociationsgrad noch nicht kennen, da derselbe auch für rein wässerige Lösungen zur Zeit nicht sicher bestimmbar ist. Man kann aus der Kombination von Leitvermögen und Überführungszahl nur das Produkt aus Ionengeschwindigkeit und Ionenkonzentration (UC) ableiten (Jahn[5])). Die Zerlegung in die beiden Faktoren muss einer späteren Zeit überlassen bleiben, wenn sich unsere Anschauungen über die Dissociation starker Elektrolyte geklärt und erweitert haben.

Das elektrische Leitvermögen von KCl in verdünntem Äthylalkohol ist von Stephan[6]), Arrhenius[7]), Wakeman[8]), Hantzsch[9]) und Hans Wolf gemessen worden. Andere Alkalisalze sind ausserdem

---

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 41—43 (1898).
[2]) Diese Zeitschr. **9**, 500—506 (1892).
[3]) Journ. Chem. Soc. **71**, 67. 70. 71 (1897).
[4]) Zeitschr. f. Elektroch. **8**, 117—119 (1902); Diese Zeitschr. **40**, 222—255 (1902).
[5]) Diese Zeitschr. **27**, 356 (1898).
[6]) Wied. Ann. **17**, 673—701 (1882).
[7]) Diese Zeitschr. **9**, 487—511 (1892).
[8]) Diese Zeitschr. **11**, 49—74 (1893).
[9]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 332—340 (1900).

Hosted by Google

von R. Lenz[1]), Holland[2]), Nils Strindberg[3]), Walker und Hambly[4]) und Cohen[5]) untersucht worden. Die Messungen sind zum Teil nur orientierender Natur (die Unsicherheit beträgt häufig $^1/_2\,^0/_0$) und zum grössten Teil noch auf die alten Quecksilbereinheiten bezogen. Auch sind die Lösungen teilweise recht konzentriert.

Messmethode.

Mein Bestreben ging dahin, eine Genauigkeit von 0·1—0·2 $^0/_0$ zu erreichen. Das dürfte für alkoholhaltige Lösungen fast die Grenze des Erreichbaren sein. Die anfangs benutzten Widerstandsgefässe nach Arrhenius zeigten keine genügende Konstanz der Widerstandskapazität, selbst wenn man die Kontakte mittels Kupferbügeln herstellte, die ein für allemal in die Klemmen des Ebonitdeckels eingeschraubt waren und in Quecksilbernäpfe tauchten. Die Arrheniusschen Widerstandsgefässe wurden darum nur zur Untersuchung der Lösungsmittel benutzt. wozu sie sich gut eignen, weil sie eine kleine Kapazität haben, und der Inhalt leicht erneuert werden kann. Auch die praktischen kleinen Gefässe nach F. Kohlrausch (Kohlrausch und Holborn 1898 S. 14, Fig. 2) boten anfangs Schwierigkeiten. Nur wenn man die Gefässe mit der grössten Sorgfalt gegen Erschütterungen schützte, alles Füllen, Entleeren und Auswaschen nur mittels Pipetten vornahm, stets bis genau zur gleichen Höhe füllte und die Thermometer sehr vorsichtig einsenkte, waren konstante Kapazitäten zu erzielen. Zur Sicherheit wurde die Kapazität, vor und nachdem eine Lösung untersucht war, mit $^1/_{100}$-norm. *KCl*-Lösung gemessen. Die Gefässe standen in einem 25 Liter fassenden Wasserbad mit Rührvorrichtung. Die Isolierung der an die Elektroden angeschweissten Platindrähte wurde folgendermassen hergestellt. Über die Drähte wurde feinster Kautschukschlauch gezogen, der an beiden Enden mit Wachskolophoniumkitt am Glas, bezw. am Draht festgeklebt und mit Asphaltlack überzogen wurde.

Die in die Gefässe eingeschliffenen, in $^1/_5\,^0$ geteilten Thermometer und das in $^1/_{10}\,^0$ geteilte Badthermometer waren an die Wasserstoffnormale der Reichsanstalt angeschlossen. Die Korrektur für den herausragenden Faden, welche in seltenen Fällen 0·02° erreichte, konnte vernachlässigt werden. Alle Messungen wurden mit zwei Widerstandsgefässen von verschiedener Kapazität (0·15 und 0·18) unabhängig nebeneinander

[1]) Ref. Wied. Ann. Beibl. **7**, 399—406 (1883).

[2]) Wied. Ann. **50**, 261—292 (1893).

[3]) Diese Zeitschr. **14**, 161—162 (1894).

[4]) Journ. Chem. Soc. **71**, 61—72 (1897).

[5]) Diese Zeitschr. **25**, 1—45 (1898).

Hosted by Google

ausgeführt. Als Messinstrument diente eine Walzenbrücke von Hartmann und Braun mit den Vergleichswiderständen 1, 10, 50, 100, 500 und 1000 Ohm. Die Hinzunahme eines 50 und 500 Widerstandes erwies sich als sehr praktisch. Um eine kleine Unsymmetrie des Messdrahtes auszuschalten, wurden bei jeder Messung der zu messende und der Vergleichswiderstand, sowie die Zuführungsdrähte des Telephons kommutiert. Nur die Mitte des Messdrahtes (0·497 – 0·503) wurde benutzt. Ein zweiter Stöpselrheostat von Hartmann und Braun, welcher je nach Bedarf in den einen oder anderen Stromkreis geschaltet wurde, ermöglichte eine genaue Abgleichung der Widerstände. Die beiden Rheostaten ergaben bei einer Vergleichung untereinander und mit einem Präzisionsrheostat von Siemens und Halske keine Differenzen. Der zu messende Widerstand wurde bei jeder Schaltung mit vier verschiedenen Widerständen verglichen; die einzelnen Einstellungen differierten, obwohl das Telephon nie vollständig schwieg, kaum voneinander. Der benutzte Strom war so schwach, dass ein Einfluss der Stromwärme nie bemerkt werden konnte. Der Widerstand der Zuleitungen (etwa 0·1 Ohm) war für jede Schaltung und jedes Gefäss sorgfältig ermittelt. In jedem Gefäss wurden mit jeder Lösung zwei bis drei vollständige Versuchsreihen ausgeführt. Die Elektroden waren des Alkohols wegen nur schwach platiniert. Das Leitvermögen der wässerigen Alkohollösungen stieg pro Tag um etwa 2 % an. Es wurde daher vor und nach jeder Lösung gemessen und das Mittel vom Leitvermögen der Lösung abgezogen. Die Annahme, dass das Lösungsmittel der Lösung durch Oxydation, Kohlensäure- und Glasaufnahme die gleiche Zunahme des Leitvermögens wie das reine Lösungsmittel (in einer anderen Flasche) erfuhr, ist, da es sich um eine Grösse zweiter Ordnung handelt, berechtigt. Ich ging indessen mit der Verdünnung nur so weit, dass das abzuziehende Leitvermögen des Lösungsmittels 1 % des zu messenden Leitvermögens betrug. Das war bei $V = 600$ der Fall. Durch einen Vorversuch wurde festgestellt, dass das reine Lösungsmittel während der Dauer einer Messung in den Kohlrauschschen Messgefässen keine störende Steigerung des Leitvermögens erfuhr. Es stieg während der Dauer einer Messung um knapp 1 %, was eine Unsicherheit im Resultat von höchstens $^1/_{100}$ % bedingen würde. Um die gemessenen Leitvermögen auf genau 18° umrechnen zu können, wurde der Temperaturkoëffizient, dessen Kenntnis an sich von Interesse ist, aus Messungen bei 17 und 19° abgeleitet. Das Mittel dieser Messungen war stets eine gute Bestätigung der direkt für 18° gefundenen Werte. Die unten angegebenen Zahlen sind die Mittel aus den direkt und indirekt gefundenen.

Hosted by Google

Material und Analysen.

Das benutzte *KCl* war aus *KCl puriss.* Kahlbaum durch Behandeln mit Chlor und Salzsäure und Umkrystallisieren hergestellt. Eine qualitative und quantitative Analyse zeigte, dass es brom- und magnesiafrei war.

	Gef.	Ber.	
% *Cl*	47·55	47·52	$K : Cl = 1 : 1{\cdot}0008$
% *K*	52·47	52·48	
	100·02	100·00	

Alle anderen Analysen wurden nach der Volhardschen Titriermethode ausgeführt. Dasselbe Salz wurde zur Titerstellung und zum Herstellen der wässerigen $^1/_{100}$-norm. *KCl*-Lösungen (für die Kapazitätsstellung) und der alkoholischen Lösungen verwendet. Sämtliche Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert. Die Alkohollösungen wurden aus dem 99·7-proz. Äthylalkohol von Kahlbaum durch Verdünnung nach Gewicht und Volum hergestellt. Das Leitvermögen des „absoluten" Alkohols betrug im Mittel $0{\cdot}59.10^{-6}$, das des destillierten Wassers $1{\cdot}29.10^{-6}$ (beides bei 18°). Da der Alkoholgehalt das Leitvermögen stark beeinflusst, wurde auf die Analyse des Alkohols grosse Sorgfalt verwendet. Das spezifische Gewicht des „absoluten" und des verdünnten Alkohols wurde bei je zwei Temperaturen bestimmt, so dass der Prozentgehalt des verdünnten Alkohols aus vier unabhängigen spezifischen Gewichtsbestimmungen abgeleitet wurde (nach den Tabellen von Mendelejeff für 15, 20 und 25°). Es wurde ein wiederholt sorgfältig ausgewogenes Pyknometer nach Sprengel-Rimbach[1]) benutzt. Als Ausdehnungskoëffizient wurde 0·0000233 gefunden. Für das spezifische Gewicht des Wassers wurden die Werte von Thiessen, Scheel und Marek verwendet. Der 10-volumproz. Alkohol wurde bei 18°, der 25-volumproz. beim 25° hergestellt.

Die Verdünnungen der Lösungen wurde nicht im Widerstandsgefäss selbst vorgenommen, da das Hantieren mit Pipetten bei alkoholischen Lösungen Ungenauigkeiten mit sich bringt (cf. Walker und Hambly und Cohen a. a. O.). Die konzentrierteren Lösungen wurden direkt, die anderen mittels Verdünnung nach Gewicht und Volum aus der $^1/_{30}$- oder $^1/_{90}$-norm. Lösung hergestellt. Die Verdünnung wurde mit aller Vorsicht in sorgfältig ausgewogenen Messkolben bei genau 18° vorgenommen. Bis zur $^1/_{180}$-norm hinunter wurden die Lösungen ausserdem (mehrmals) analysiert. Die Übereinstimmung zwischen den auf verschiedenen Wegen erhaltenen Werten von V war stets gut. Von

[1]) Abbild. siehe z. B. diese Zeitschr. **34,** 91 (1900).

Hosted by Google

sämtlichen Lösungen und Lösungsmitteln wurde bei 18° das spezifische Gewicht bestimmt. Auch die $^1/_{100}$-norm. *KCl*-Lösungen wurden analysiert und die — sehr geringen — Abweichungen von der genauen Normalität bei der Rechnung berücksichtigt. Wo in der nachfolgenden Tabelle für *V* zwei Werte angegeben sind, ist bei den konzentrierteren Lösungen der eine aus der direkten Analyse, der andere aus der Art der Verdünnung abgeleitet. Bei den verdünntesten Lösungen ist der eine aus der Verdünnung nach Volum, der andere aus der Verdünnung nach Gewicht mit Berücksichtigung der spezifischen Gewichte der Lösungen gewonnen.

Resultate in reziproken Ohm.

Die Abkürzungen sind die von Kohlrausch eingeführten.

8·000% Alkohol (10·Volum%).

% Alkohol	s_{18}	% *KCl*	s_{18}	$10^{-3}\varphi = V$	$10^6 \times \varkappa_{18}$ Alkohol	Gefäss A $\varkappa$ Lös.	Gefäss B $\varkappa$ Lös.	$r = \frac{\varkappa_{19} - \varkappa_{17}}{2\varkappa_{18}}$	Λ_{18}	Umger. auf 8·000% Alk.
8·017	0·98526	0·25278	0·98688	29·904	1·44	17° 0·0028962 18° 0·0029708 19° 0·0030470	28951 29716 30501	2·55%	88·85	88·91
7·997	0·98526	0·12695	0·98609	59·592	2·11	17° 0·0014899 18° 0·0015286 19° 0·0015674	14898 15287 15685	2·56%	91·10	91·09
7·997	0·98526	0·084252	0·98584	89·816	1·92	17° 0·0010015 18° 0·0010281 19° 0·0010544	9988 10255 10520	2·58%	92·22	92·21
7·986	0·98535	0·063267	0·98576	119·62	2·02	17° 0·00075756 18° 0·00077778 19° 0·00079811	75575 77640 79620	2·62%	92·95	92·90
7·997	0·98526	0·042184	0·98559	179·43 179·65 179·54	1·99	17° 0·00051025 18° 0·00052383 19° 0·00053745	50974 52320 53685	2·61%	93·99	93·98
8·017	0·98529	—	0·98546	298·73 298·67 298·70	1·67	17° 0·00031044 18° 0·00031886 19° 0·00032725	31001 31828[1] 32659	2·61%	95·13	95·19
8·017	0·98529	—	0·98535	598·13 598·11 598·12	1·69	17° 0·00015636 18° 0·00016069 19° 0·00016476	15639 16075[1] 16530	2·82% ?	96·13	96·20

Für die Umrechnung aller Werte auf 8·00% Alkohol konnte, da die Korrektur klein ist, $\frac{\Lambda_{H_2O} - \Lambda_{Alk.}}{\%\ Alk.}$ konstant gesetzt werden, was nicht ganz streng zutrifft.

[1]) Mit Gefäss B waren doppelt so viel Beobachtungen gemacht worden als mit Gefäss A; die Werte sind daher zweimal in Rechnung gesetzt.

20·30% Äthylalkohol (25 Volum%).

% Alkohol	s_{18}	% KCl	s_{18}	$10^{-3}\varphi = V$	$10^6 \times \varkappa_{18}$ Alkohol	Gefäss A $\varkappa$ Lös.	Gefäss B $\varkappa$ Lös.	$\tau = \frac{\varkappa_{19} - \varkappa_{17}}{2\varkappa_{18}}$	Λ_{18}	Umger. auf 20·30% Alk.
20·360	0·96923	0·25684	0·97080	29·919	0·88	17° 0·0019142 18° 0·0019744 19° 0·0020353	19186 19800 20434	3·11%	59·15	59·29
20·274	0·96928	0·12838	0·97005	59·903	1·06	17° 0·0009886 18° 0·0010200 19° 0·0010515	9886 10205 10528	3·11%	61·11	61·05
20·274	0·96928	0·084536	0·96975	90·960	0·94	17° 0·00065886 18° 0·00067977 19° 0·00070085	65805 67968 70143	3·15%	61·83	61·77
20·360	0·96923	0·064318	0·96967	119·61 119·75 119·68	1·26	17° 0·00050350 18° 0·00051951 19° 0·00053582	50437 52006 53437	3·14%	62·21	62·36
20·360	0·96923	0·051525	0·96956	149·33 149.59 149·46	1·24	17° 0·00040439 18° 0·00041777 19° 0·00043118	40468 41798 43167	3·12%	62·45	62·60
20·360	0·96923	—	0·96942	298·73 298·67 298·70	1·09	17° 0·00020579 18° 0·00021224 19° 0·00021881	20615 21288 21987	3·15%	63·49	63·64
20·360	0·96923	—	0·96932	600·65 600·43 600·54	1·08	17° 0·00010388 18° 0·00010724 19° 0·00011055	10415 10765 11123	3·18%	64·52	64·67

Für die Umrechnung auf 20·30% Alkohol wurde $\frac{\Lambda_{Alk.} - \Lambda_{Alk.'}}{\%\, Alk.' - \%\, Alk.}$ = konst. gesetzt.

Interessant ist das starke Ansteigen der Temperaturkoëffizienten mit dem Alkoholgehalt (für Wasser ist er in demselben Temperatur- und Konzentrationsgebiet 2·16%) und das schwache, aber merkbare Ansteigen mit dem Wachsen von V. Ähnliches hat Holland[1]) für die Temperaturkoëffizienten wässeriger und methylalkoholischer Lösungen gefunden. Er giebt für eine $^1/_{100}$-norm. $NaCl$-Lösung in 10-volumproz. Äthylalkohol den Wert 2·586% an, für eine 0·001-norm. Lösung den Wert 3·018%, der mir aber, wie der meinige für die entsprechende $^1/_{600}$-norm. KCl-Lösung, etwas zu gross zu sein scheint. Doch sieht man, dass sich die Temperaturkoëffizienten beider Salze wie die für die rein wässerigen Lösungen gefundenen wenig unterscheiden. Zeichnet man die Werte von Λ als Funktionen von $\eta^{1/3}$, so ergeben sich, von kleinen Fehlern abgesehen, deutlich gegen die $\eta^{1/3}$-Axe konvex gekrümmte

[1]) Wied. Ann. **50**, 281 (1893).

Linien, während dieselbe für rein wässerige Lösungen im gleichen Konzentrationsgebiet schwach konkav ist. In der Kurve für den 8%igen Alkohol fällt der Wert für $V = 300$ etwas heraus (um 0·2%), für den 20%igen Alkohol ist der Wert für $V = 30$ zu klein. Beide Differenzen dürften zum Teil durch eine Schwankung in der Widerstandskapazität der Gefässe bedingt sein.

Vergleicht man die direkt gefundenen Werte mit den entsprechenden Zahlen für rein wässerige Lösungen, so ergiebt sich, dass das Verhältnis $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$ für steigende Werte von V deutlich fällt. Der Abfall beträgt bei 8%igem Alkohol für $V = 30$ bis $V = 600$ 0·64%; beim 20·3%igen Alkohol von $V = 60$ bis $V = 600$ 0·94% (von $V = 30$ bis $V = 600$ 1·43%). Dieser Befund steht mit Angaben von Cohen und Wakeman[1]), Walker und Hambly[2]) und Hans Wolf[3]) in Widerspruch. Die Vergleiche lassen sich mit den auf runde Werte von V umgerechneten Zahlen bequemer anstellen.

Interpolationsformeln.

Da die Kurven $\Lambda : \eta^{1/3}$ keine Geraden sind, musste die einfache von Kohlrausch[4]) eingeführte Interpolationsformel $\Lambda = \Lambda_\infty - m\eta^{1/3}$ versagen. Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnete sich für den 8%igen Alkohol die Formel $\Lambda = 100{\cdot}32 - 35{\cdot}85\,\eta^{1/3}$. Wie regelmässig die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werten sind, zeigt folgende Tabelle:

V	Λ beob.	Λ ber.	Diff.
29·90	88·91	88·77	+ 0·14
59·59	91·09	91·14	— 0·05
89·82	92·21	92·31	— 0·10
119·62	92·90	93·04	— 0·14
179·54	93·98	93·97	+ 0·01
598·12	96·20	96·07	+ 0·13

Ähnliches gilt für den 20·3%igen Alkohol. Die später von Kohlrausch vorgeschlagene[5]) kompliziertere Interpolationsformel:

$$\frac{\Lambda_\infty - \Lambda}{\Lambda^p} = c\eta^{1/2}$$

giebt nun die in rein wässerigen und in wässerig-alkoholischen Lösungen gefundenen Resultate ausgezeichnet wieder. Für den Exponent p wurde

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 35—40 (1898). [2]) Journ. Chem. Soc. **71**, 72 (1897).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 117 (1902).
[4]) Wied. Ann. **26**, 197—198 (1885); **50**, 394 (1893).
[5]) Berl. Akad. Sitzungsber. 1900, 1005—1007.

Hosted by Google

der Mittelwert verschiedener Berechnungen eingesetzt, wobei alle Einzelbeobachtungen gleichmässig berücksichtigt wurden, nur die beiden oben erwähnten unsicheren Zahlen für $V = 300$ ($8\,^0/_0$iger Alkohol) und $V = 30$ ($20{\cdot}3\,^0/_0$iger Alkohol) wurden garnicht oder mit halbem Gewicht eingesetzt. Λ_∞ und c wurden dann nach der Methode der kleinsten Quadrate gefunden. Mit steigendem Alkoholgehalt steigt p und sinken Λ_∞ und c. Für KCl in Wasser gilt nach Kohlrausch[1]):

Für KCl in Wasser gilt nach Kohlrausch[1]):

$$\frac{130{\cdot}10 - \Lambda}{\Lambda^{3{\cdot}28}} = 0{\cdot}00001087\,\eta^{1/2};\ A = c\Lambda_\infty^{p} = 95{\cdot}34;\ B = c\Lambda_\infty^{p}\ {}^{1} = 0{\cdot}7190;$$

für KCl in $8{\cdot}00\,^0/_0$igem Alkohol ist:

$$\frac{99{\cdot}86 - \Lambda}{\Lambda^{5{\cdot}22}} = 0{\cdot}000000004012\,\eta^{1/2};\ A = 109{\cdot}69;\ B = 1{\cdot}0985.$$

für KCl in $20{\cdot}30\,^0/_0$igem Alkohol ist:

$$\frac{68{\cdot}00 - \Lambda}{\Lambda^{7{\cdot}50}} = 0{\cdot}000000000002187\,\eta^{1/2};\ A = 121{\cdot}25;\ B = 1{\cdot}7831.$$

Vergleich der berechneten und beobachteten Werte.

8·00 %				20·30 %			
V	Λ beob.	Λ ber.	Diff.	V	Λ beob.	Λ ber.	Diff.
29·90	88·91	88·92	— 0·01	[29·92	59·29	59·68	— 0·39]
59·59	91·09	91·07	+ 0·02	59·90	61·05	61·04	+ 0·01
89·82	92·21	92·22	— 0·01	90·96	61·77	61·80	— 0·03
119·62	92·90	92·96	— 0·06	119·68	62·36	62·27	+ 0·09
179·54	93·98	93·92	+ 0·06	149·46	62·60	62·64	— 0·04
298·70	95·19	94·97	+ 0·22	298·70	63·64	63·70	— 0·06
598·12	96·20	96·17	+ 0·03	600·54	64·67	64·62	+ 0·05

Bis auf jene zwei Fälle sind die Differenzen klein (0·03 und $0{\cdot}07\,^0/_0$ im Mittel) und ganz regellos positiv und negativ. Die grosse Differenz für die $^1/_{30}$-norm. KCl-Lösung in $20{\cdot}3\,^0/_0$igem Alkohol braucht nur zum Teil auf Versuchsfehler zurückzuführen zu sein; obige Interpolationsformel scheint überhaupt für konzentriertere Lösungen zu versagen, und der Bereich über Gültigkeit kann durch den Alkoholzusatz noch weiter verengt worden sein. Mit den an der Hand dieser Formel ausgeglichenen Werten ist nun ein bequemer Vergleich der Einzelwerte, die Berechnung der UC-Werte etc. möglich.

Das Verhältnis $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$ fällt also auch hier deutlich. Eine $^1/_{300}$- und $^1/_{600}$-norm. Lösung ist wohl schon als so „verdünnt" zu betrachten, dass die Ionenbeweglichkeit konstant geworden ist; trotzdem ist das Verhältnis

[1]) Loc. cit.

Hosted by Google

8·00%

V	Λ_{H_2O}	$\Lambda_{8\%\,Alk.}$	Verhältnis	Prozent. Beeinflussung $100\frac{\Lambda_{H_2O}-\Lambda_{Alk.}}{\Lambda_{H_2O}}$	pro % Alkohol
30	117·78	88·93	1·324	24·50	3·06
60	120·66	91·09	1·325	24·51	3·06
90	122·10	92·22	1·324	24·47	3·06
120	123·00	92·97	1·323	24·42	3·05
150	123·64	93·51	1·322	24·37	3·05
180	124·13	93·92	1·322	24·34	3·04
300	125·32	94·98	1·319	24·21	3·03
600	126·61	96·18	1·316	24·04	3·01
[∞	130·10	99·86	1·303	23·24	2·91]

$\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$ noch nicht konstant. Das deutet auf eine Zurückdrängung des Dissociationsgrades durch den Alkoholzusatz hin! Wie gross dieselbe ist, kann man aus den obigen Zahlen nicht entnehmen.

Nach Arrhenius[1]) lässt sich die Beeinflussung des Leitvermögens durch einen Zusatz eines Nichtelektrolyten (bis 10 Volumprozente) durch folgende Gleichung ausdrücken, in der p die zugesetzten Prozente des Nichtelektrolyten bedeutet:

$$\Lambda_{Alk.} = \Lambda_{H_2O}\left(1-\frac{\alpha}{2}p\right)^2.$$

α soll für starke Elektrolyte von der Konzentration „so gut wie" unabhängig sein[1]) und mit der Temperatur sinken[1]). α sinkt bei 18° für $^1/_{60}$—$^1/_{600}$-norm. Lösung regelmässig von 0·0262—0·0257. Das stärkere Absinken mit steigender Temperatur kann ich bestätigen.

$^1/_{60}$ -norm. *KCl*	18°	α = 0·0262	10% Alkohol	*Roth*
$^1/_{40}$ -norm. *KCl*	25°	α = 0·0241	5% Alkohol	*Arrh.*
$^1/_{100}$-norm. *KCl*	43°	α = 0·0192	4% Alkohol	*Arrh.*

Das mit Hilfe des von mir gefundenen Temperaturkoëffizienten auf 25° umgerechnete Verhältnis $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$ ist für eine $^1/_{60}$-norm. *KCl*-Lösung in 10-volumproz. Alkohol 1·291, während aus der Zahl von Arrhenius 1·293 folgt.

Den Schluss, welchen Cohen[2]) aus eigenen Beobachtungen und solchen von Wakeman gezogen hatte, dass der Einfluss des Alkoholzusatzes auf das Leitvermögen starker Elektrolyte von der Konzentration und, wie es scheint, auch von der Temperatur unabhängig ist, kann ich mithin nicht bestätigen. Dass der Temperaturkoëffizient bei Alkohol-

[1]) Diese Zeitschr. **9,** 489ff. 499. 506—507 (1892).

[2]) Diese Zeitschr. **25,** 39 (1898).

Hosted by Google

zusatz erheblich wächst, haben schon Lenz, Stephan[1]) und Holland[2]) beobachtet.

Die verdünnteste von H. Wolf[3]) untersuchte KCl-Lösung ist 0·02819-norm. Meine entsprechende Lösung wäre bei 25° etwa 17·10-norm. in Bezug auf den Alkohol; auf 25° umgerechnet, beträgt die Beeinflussung des Leitvermögens 22·68 %, ein Wert, welcher ziemlich gut in das von H. Wolf gegebene Diagramm hineinpasst. Pro Molekül Äthylalkohol würde also bei 25° das Leitvermögen einer etwa $^1/_{35}$-norm. KCl-Lösung um etwa 13·26 % herabgesetzt. Aus Wolfs Zahlen würde sich etwa 12·9 % ergeben.

An die Werte von Stephan und Hantzsch kann ich die meinigen nicht anschliessen, da sich erstere auf konzentriertere Lösungen des Salzes, letztere auf verdünntere Alkoholgemische beziehen. Die Arbeit von Wakeman[4]) ist von Cohen (a. a. O. S. 38) kritisiert. Ich kann mich der Kritik durchaus anschliessen. Vergleicht man z. B. die Werte, die er bei 25° für KCl in 10-volumproz. Alkohol gefunden hat, mit den von Ostwald und seinen Schülern in Wasser gefundenen, so findet man, dass $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$ von 1·345 ($V = 256$) auf 1·373 ($V = 1024$) ansteigt, während das Verhältnis nach meinen Messungen von 1·294 auf 1·280 absinken, nach Cohens Messungen konstant bleiben sollte.

Die UC-Werte und „Dissociationskonstanten", welche keine spezielle Diskussion benötigen, findet man zum Schluss nach der Besprechung der für den 20·30 %igen Alkohol gefundenen Resultate.

Die eingeklammerten Werte sind extrapoliert. Der Abfall des Verhältnisses $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$, im allgemeinen und speziell von $V = 300$ bis 600 ist hier noch stärker als für den 8 %igen Alkohol und damit die Beeinflussung des Dissociationsgrades. Der von 1 % Alkohol bewirkte Rückgang des Leitvermögens ist geringer geworden. Ähnliches ist in früheren Untersuchungen gefunden. Die von Arrhenius aufgestellte Formel verliert mit etwa 10 % Zusatz ihre Gültigkeit. α würde von 0·026 auf 0·023 absinken. Bei 25° wären die mittleren der von mir untersuchten Lösungen 4·266-normal in Bezug auf den Alkohol; die Beeinflussung wäre 46·38 %, d. h. 10·9 % pro Molekül. Der Wert 46·38 % passt ziemlich gut in die Fortsetzung der von Wolf (a. a. O.) gegebenen Kurve.

---

[1]) Wied. Ann. **17**, 692—693 (1882). [2]) Wied. Ann. **50**, 281 Tabelle (1893).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 117 Kurve I (1902). Diese Zeitschr. **40**, 235. Diagramm S. 240 (1902).

[4]) Diese Zeitschr. **11**, 49—74 (1893).

Hosted by Google

20·30 % Alkohol.

V	Λ_{H_2O}	Λ Alk.	Verhältnis	Prozent. Beeinflussung $100\frac{\Lambda_{H_2O}-\Lambda_{Alk.}}{\Lambda_{H_2O}}$	pro % Alkohol
[30	117·78	59·68	1·974	49·33	2·43]
60	120·66	61·04	1·977	49·41	2·43
90	122·10	61·78	1·976	49·40	2·43
120	123·00	62·28	1·975	49·37	2·43
150	123·64	62·65	1·973	49·33	2·43
180	124·13	62·94	1·972	49·29	2·43
300	125·32	63·71	1·967	49·16	2·42
600	126·61	64·62	1·959	48·96	2·41
[∞	130·10	68·00	1·913	47·74	2·35]

Ist Δ die Abnahme, welche der Wert einer Ionenbeweglichkeit durch den Zusatz von p Volumprozenten Äthylalkohol erleidet, so ist nach Wakeman[1]) $\frac{\Delta}{p(100-p)}$ für die einzelnen Ionen konstant. An den zwei von mir untersuchten Lösungsmitteln kann ich das Gesetz bestätigen.

Vol. % Alk.	l_K+l_A	n_K	l_K	Δ_K	Konst.$_K$	n_A	l_A	Δ_A	Konst.$_A$
0	130·10	0·497	64·7	—	—	0·503	65·4	—	—
10	99·86	0·506	50·5	14·2	0·0158	0·494	49·3	16·1	0·0179
25	68·00	0·519	35·3	29·4	0·0157	0·481	32·7	32·7	0·0174

Wakeman hatte das Gesetz seiner Zeit unter der Voraussetzung abgeleitet, dass n_K konstant ist, unabhängig von Temperatur (18 und 25·1°), Konzentration und Alkoholgehalt. Ob das Gesetz trotzdem für ein weiteres Konzentrationsgebiet und mehr Ionen gilt, müssen die Untersuchungen des $NaCl$ in verschiedenen Alkoholen zeigen.

Ein Vergleich der für 8 und 20·3 %igen Alkohol gefundenen Werte zeigt, dass das Verhältnis beider Leitvermögen zwischen $V=60$ und 180 fast konstant ist, aber für $V=300$ und 600 deutlich und regelmässig abnimmt.

Was die Gültigkeit der Dissociationsgleichungen von Ostwald, Rudolphi[2]) und van't Hoff[3]) anbelangt:

$$\left(\frac{\Lambda^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty-\Lambda)v},\ \frac{\Lambda^2}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty-\Lambda)\sqrt{v}}\ \text{und}\ \frac{\Lambda^3}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty-\Lambda)^2v}\right),$$

so schliesst die von mir gewählte Interpolationsformel mit dem hohen Exponenten p und dem Faktor $\sqrt{v}$, welche die Beobachtungen ausgezeichnet wiedergiebt, jene drei von vornherein aus. Die Übereinstimmung der nach Rudolphi berechneten Konstanten ist erheblich schlechter als in Wasser,

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 53 (1893). [2]) Diese Zeitschr. **17**, 386 (1895).
[3]) Diese Zeitschr. **18**, 301 (1895).

weil die Exponenten p sich immer weiter vom Werte 2 entfernen (3·28, 5·22 und 7·50). Dasselbe gilt für die von van't Hoff vorgeschlagene Formel, während die nach der theoretischen Dissociationsformel berechneten Konstanten für alle drei Lösungsmittel etwa in dem gleichen Verhältnis abnehmen. In allen drei Fällen sinken die Konstanten mit steigendem Alkoholgehalt. An einer falschen Extrapolation auf Λ_∞ kann das Versagen der theoretischen Gleichgewichtsformel nicht liegen; denn nimmt man die Formel als gültig an und berechnet Λ_∞ aus zwei Werten von Λ (z. B. Λ_{30} und Λ_{600}), so erhält man ebensowenig konstante Zahlen. Für den 8%igen Alkohol schwanken dieselben z. B. zwischen 0·355 und 0·187. Eine der theoretischen Gleichgewichtsformel nachgebildete Interpolationsformel $\Lambda_\infty - \Lambda = \Lambda^2 c\eta$ giebt die Beobachtungen nicht wieder. Berechnet man für den 8%igen Alkohol Λ_∞ und c nach der Methode der kleinsten Quadrate, so liegen die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten zwischen + 1·22 ($V = 600$) und — 0·60 ($V = 90$), das sind 0·7—1·3%! Der von Walker und Hambly untersuchte Fall, in dem das untersuchte Salz, Diäthylammoniumchlorid, in allen Alkoholkonzentrationen der Rudolphischen Dissociationsgleichung ohne grosse Abweichungen genügt, ist, wie es scheint, ein abnormer, cf. Cohen a. a. O. S. 41 ff.

„Dissociationskonstanten.“

	H_2O.	$\Lambda_\infty = 130·10$.	
	Ostwald	*Rudolphi*	*van't Hoff*
30	0·2885	1·580	2·758
60	0·1976	1·530	2·525
90	0·1592	1·510	2·429
120	0·1365	1·496	2·365
150	0·1213	1·486	2·320
180	0·1102	1·479	2·292
300	0·0842	1·458	2·207
600	0·0588	1·441	2·134
	8·00% Alkohol.	$\Lambda_\infty = 99·86$.	
30	0·2415	1·323	1·965
60	0·1579	1·223	1·640
90	0·1239	1·175	1·495
120	0·1047	1·147	1·413
150	0·0919	1·126	1·353
180	0·0826	1·108	1·306
300	0·0617	1·069	1·201
600	0·0420	1·028	1·096
	20·30% Alkohol.	$\Lambda_\infty = 68·00$.	
[30	0·2098	1·149	1·505]
60	0·1312	1·016	1·151

Hosted by Google

V	*Ostwald*	*Rudolphi*	*van't Hoff*
90	0·1003	0·951	0·996
120	0·0831	0·910	0·905
150	0·0719	0·881	0·842
180	0·0640	0·858	0·796
300	0·0464	0·803	0·689
600	0·0303	0·742	0·579

Zu den von mir bestimmten spezifischen Gewichten möchte ich bemerken, dass bis zur verdünntesten Lösung eine merkbare Kontraktion beim Verdünnen eintrat. Die Differenz $s_{\text{Lösung}} - s_{\text{Lösungsmittel}}$ ist also der Normalität nicht einfach proportional. Ohne grossen Fehler kann man für Wasser und 8%igen Alkohol setzen:

$$10^5 (s_{\text{Lösung}} - s_{\text{Lösungsmittel}}) = 5520\,n - 23400\,n^2.$$

H_2O. (Mit Benutzung früher von mir gefundener Werte.)				8·00% Alkohol.			
V	Beob.	Ber.	Diff.	*V*	Beob.	Ber.	Diff.
30	156	158	— 2	30	159	158	+ 1
60	87	85	+ 2	60	83	85	— 2
90	62	58	+ 4	90	58	58	0
100	51	53	— 2	120	41	44	— 3
120	49	44	+ 5	180	33	30	+ 3
				300	17	18	— 1
				600	6	9	— 2

Für den 20·30%igen Alkohol gilt annähernd:

$$10^5 (s_{\text{Lösung}} - s_{\text{Lösungsmittel}}) = 4935\,n - 10450\,n^2.$$

V	Beob.	Ber.	Diff.	*V*	Beob.	Ber.	Diff.
30	157	153	+ 4	150	33	33	0
60	77	79	— 2	300	19	16	+ 3
90	47	53	— 6	600	9	8	+ 1
120	44	41	+ 3				

Ich lasse zum Schluss die mit 10^6 multiplizierten Werte von UC für K bei 18° folgen: $UC = n_K \times K \times 0{\cdot}010358$.

	H_2O	$n_K = 0{\cdot}497$	8·00% Alk	$n_K = 0{\cdot}506$	20·30% Alk.	$n_K = 0{\cdot}519$
V	$\varkappa$	$UC \times 10^6$	$\varkappa$	$UC \times 10^6$	$\varkappa$	$UC \times 10^6$
30	0·003926	20·21	0·002964	15·54	0·001989	10·634
60	0·002011	10·35	0·001518	7·957	0·001017	5·469
90	0·001356	6·983	0·001025	5·371	0·0006864	3·690
120	0·001025	5·276	0·0007748	4·061	0·0005190	2·790
150	0·0008243	4·243	0·0006234	3·267	0·0004177	2·245
180	0·0006896	3·550	0·0005218	2·735	0·0003497	1·880
300	0·0004177	2·151	0·0003166	1·6594	0·0002124	1·142
600	0·0002110	1·086	0·0001603	0·8402	0·0001077	0·5790

Hosted by Google

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind kurz folgende: Im Anschluss an Bestimmungen der Überführungszahl wurde das elektrische Leitvermögen von $^1/_{30}-{}^1/_{600}$-norm. KCl in 8·00 und 20·30 °/$_0$igem Äthylalkohol (10- und 25-volumproz.) bei 18° mit etwa 0·1 °/$_0$ Genauigkeit gemessen. Die Überführungszahl ist nicht, wie Lenz und andere annahmen, vom Alkoholgehalt unabhängig, sondern die Überführungszahl des Kations steigt regelmässig mit wachsendem Alkoholgehalt.

1. Das molekulare Leitvermögen nimmt durch den Alkoholzusatz ab. Die prozentuale Abnahme sinkt mit steigendem Alkoholgehalt.

2. Die Formel $\frac{\Lambda_\infty - \Lambda}{\Lambda^p} = c\eta^{1/2}$ giebt die Resultate gut wieder, wo p mit wachsendem Alkoholgehalt steigt, Λ_∞ und c abnehmen. Die einfachere Formel $\Lambda_\infty - \Lambda = c\eta^{1/3}$ genügt zur Darstellung der Leitvermögenswerte nicht.

3. Das Verhältnis $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$ ist nicht konstant, sondern sinkt deutlich mit wachsendem V. Da es auch in den verdünntesten Lösungen ($V = 300$ und 600) nicht konstant ist, muss man annehmen, dass sowohl die Beweglichkeit der Ionen wie der Dissociationsgrad durch den Alkoholzusatz vermindert werden. Quantitativ lässt sich die Beeinflussung der einzelnen Faktoren zur Zeit nicht verfolgen, man kann nur das Produkt aus Ionenbeweglichkeit und Konzentration berechnen.

4. Die Temperaturkoëffizienten steigen mit wachsendem Alkoholgehalt stark, mit wachsendem V langsam. Das Verhältnis $\frac{\Lambda_{H_2O}}{\Lambda_{Alk.}}$ nimmt also mit steigender Temperatur ab; die Abnahme wächst mit steigendem Alkoholzusatz.

5. Bis zu 10-volumproz. Alkohol gilt die von Arrhenius aufgestellte Gleichung:

$$\Lambda_{Alk.} = \Lambda_{H_2O}\left(1 - \frac{\alpha}{2}\,\text{Volumproz.}\right)^2.$$

6. Für die beiden untersuchten Alkohole gilt die von Wakeman aufgestellte Formel $\frac{\Delta}{p\,(100-p)} =$ konst. ziemlich genau (Δ Abnahme der Ionenbeweglichkeit, p Volumprozent Alkohol).

7. Keine der drei bekannten Formeln über das Dissociationsgleichgewicht geben gute Konstanten, wenn man $\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$ für den Dissociationsgrad einsetzt.

Berlin, II. Chemisches Institut.

Hosted by Google

Die Phasenlehre und der Potentialsprung zwischen einer Elektrode, welche aus zwei Metallen besteht und einem Elektrolyt, der die Salze dieser Metalle enthält.

Von

W. Reinders.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Laurie[1]) hat im Jahre 1889 die Änderung der elektromotorischen Kraft bestimmt, die ein galvanisches Element erfährt, wenn in diesem eins der Metalle ersetzt wird durch eine Legierung dieses Metalls mit einem zweiten Metall. Er hat dabei den Fehler begangen, auf den schon Ostwald hingewiesen hat, dass er als Elektrolyt nicht immer eine Lösung benutzte, welche die Kationen dieser Metalle enthielt, sondern einen willkürlichen Elektrolyt, meistens eine Kochsalzlösung. Die E. K. wird dadurch abhängig von der zufälligen Menge der Metalle, welche sich von der Elektrode gelöst hat.

Herschkowitsch[2]) hat diese Untersuchungen wiederholt, teils bei denselben Metallpaaren, teils bei anderen, jedoch mit der Änderung, dass er als Elektrolyt statt einer Kochsalzlösung, stets die Lösung eines Salzes des unedleren Metalls benutzt hat. Er nimmt also an, dass sich aus der Legierung nichts von dem edleren Metall löst, dass also die Legierung und auch das edlere Metall im Gleichgewicht ist mit einer Lösung, in dem die Konzentration der Kationen des edleren Metalls Null ist. Dass dies aber nicht immer der Fall ist, beweist schon eine Beobachtung von Raoult[3]): Ein Gold- oder Kupferplättchen, mit Kadmiumdraht umwickelt, bedeckt sich in einer konzentrierten Kadmiumsulfatlösung mit Kadmium; mit Zinkdraht umwickelt in kochender konzentrierter Zinksulfatlösung, mit Zink; mit Zinndraht umwickelt in kochender Zinnchloridlösung, mit Zinn.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. **53**, 104; **55**, 677; **65**, 1031; Phil. Mag. **33**, 94.

[2]) Diese Zeitschr. **27**, 123 (1899).

[3]) Compt. rend. **75**, 1103 und **76**, 156.

Hosted by Google

Nernst[1]) hat auf die Bedeutung des chemischen Gleichgewichts, das sich bei der Berührung von Metallgemischen und wässerigen Lösungen herstellt, hingewiesen und für den Fall, dass das Metallgemisch homogen ist, eine allgemeine Gleichung abgeleitet, welche von Ogg[2]) am System *Ag*, *Hg*, NO_3' geprüft und bestätigt gefunden wurde.

Folgendes soll ein Versuch sein, die Art der Gleichgewichte zu betrachten, welche möglich sind in einem System von zwei Metallen und einer Lösung, welche die Salze dieser Metalle enthält, und den Potentialsprung anzugeben, welcher bei diesem Gleichgewicht an der Grenzfläche von Metall und Lösung auftritt.

Der Leitfaden bei diesen Betrachtungen ist die Phasenlehre.

Wir nennen die beiden Metalle M_1 und M_2, die Salze M_1Z und M_2Z und nehmen an, dass der Elektrolyt eine homogene Phase bildet. Man kann alsdann die folgende Einteilung machen:

I. Die beiden Metalle haben bei den betrachteten Temperaturen gar keine Wechselwirkung, bilden also keine homogene flüssige oder feste Lösungen und keine Verbindungen miteinander.

Anfangend mit einem Elektrolyt, welcher nur das Salz M_1Z enthält (geschmolzen oder in Lösung), giebt es eine Reihe von Elektrolyten mit steigendem Gehalt an M_2Z, welche nur mit M_1 im Gleichgewicht sein können. Die einer zweiten Reihe, anfangend mit M_2Z und steigendem M_1Z-Gehalt, sind nur neben dem zweiten Metall beständig.

Wo diese zwei Reihen sich begegnen, haben wir also einen Elektrolyt, welcher sowohl mit M_1 als mit M_2 im Gleichgewicht ist.

Ist kein Lösungsmittel vorhanden, ist deshalb der Elektrolyt eine geschmolzene Salzmischung, so ist ihre Zusammensetzung vollkommen definiert. Wir haben ja dann ein System von drei Phasen und drei Komponenten (die beiden Metalle und ihr gemeinschaftlicher Säurerest), das bei konstanter Temperatur und konstantem Druck nonvariant ist.

Sind die Salze aber gelöst, dann bildet das Lösungsmittel eine vierte Komponente, und es giebt, je nach der Quantität derselben, mehrere Lösungen, welche die Gleichgewichtsbedingungen erfüllen.

Der Potentialsprung zwischen dem reinen Metall M_1 und dem Elektrolyt, welcher nur M_1Z enthält, ist nach der Formel von Nernst $\pi_1 = \frac{RT}{n_1F} l \frac{P_I}{p_1}$, in welcher P_I der elektrolytische Lösungsdruck, p_1 der osmotische Druck der Kationen M_1 und n_1 die Valenz des Metalls M_1

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 539 (1898).

[2]) Diese Zeitschr. **27**, 285 (1898).

Hosted by Google

ist. Wenn aber ein Teil der Ionen M_1 ersetzt wird von Ionen M_2, so wird p_1 in obengenannter Gleichung kleiner, und π_1 steigt demgemäss. Ebenso steigt π_2, der Potentialsprung vom reinen M_2 gegen eine Lösung, welche nur M_2-Ionen enthält, wenn ein Teil dieser Ionen durch M_1-Ionen ersetzt wird.

Stellen wir nun π_1 und π_2 graphisch dar als Funktion der Zusammensetzung eines Elektrolyts, in dem die Totalkonzentration der Ionen konstant bleibt (also $c_{M_1} + c_{M_2} = k$ oder $p_1 + p_2 = k$), das Verhältnis dieser Ionen sich aber ändert, so bekommen wir Fig. 1. Die Abscisse ist $\frac{c_{M_2}}{c_{M_1} + c_{M_2}}$ oder $\frac{p_2}{p_1 + p_2}$ [1].

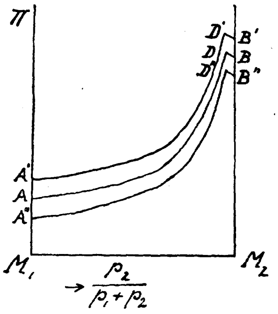


Fig. 1.

Ein Punkt der Kurve AD giebt die Konzentration von M_1- und M_2-Ionen eines gewissen Elektrolyten und den Potentialsprung an der Grenzfläche dieses Elektrolyts mit dem Metalle M_1 an; ein Punkt der Kurve BD den Potentialsprung und die Zusammensetzung eines Elektrolyts im Gleichgewicht mit dem Metalle M_2.

Bei Verringerung der konstanten Totalkonzentration verschieben sich beide Kurven nach oben ($A'D'B'$), bei Vergrösserung nach unten ($A''D''B''$).

Beide Kurven sind logarithmische Kurven. AD nähert sich also asymptotisch der Ordinate M_2B, bis sie in D von der Kurve BD geschnitten wird. (Deutlichkeitshalber ist in der Figur die Kurve AD nicht asymptotisch gezeichnet.)

In D ist der Elektrolyt mit beiden Metallen M_1 und M_2 im Gleichgewicht. Zur Linken wird M_1 von M_2, zur Rechten M_2 von M_1 ausgeschieden.

Die Gleichgewichtsbedingung in D ist $\pi_1 = \pi_2$, also:

$$\frac{1}{n_1} \log \frac{P_I}{p_1} = \frac{1}{n_2} \log \frac{P_{II}}{p_2}.$$

oder:

$$\sqrt[n_1]{\frac{P_I}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{P_{II}}{p_2}},$$

und wenn $n_1 = n_2$: $\quad P_I : P_{II} = p_1 : p_2$,

d. h. das Verhältnis der Kationenkonzentrationen im Gleichge-

[1]) Die Vorstellung von π als Funktion der Zusammensetzung eines Elektrolyts, indem die Totalkonzentration der Mole M_1Z und M_2Z konstant bleibt, ist hier nicht erwünscht, weil π nicht von c_{M_1Z} abhängt, sondern von c_{M_1}.

Hosted by Google

wicht ist gleich dem Verhältnis der Lösungstensionen beider Metalle.

Wegen des grossen Unterschiedes in den Lösungstensionen muss nun in den meisten Fällen p_1 oder p_2 sehr klein sein, und deshalb ist das Gebiet der Existenzfähigkeit eines der beiden Metalle auf minimale Konzentrationen des anderen Salzes beschränkt, während das zweite Metall bei fast allen möglichen Konzentrationen der beiden Salze bestehen kann. In der Fig. 1 ist also der Punkt *D* ganz nach *B*, nach der Seite des unedleren Metalls hin verschoben.

Hieraus ergiebt sich der praktische Satz, dass bei einer Elektrode, welche aus zwei solchen Metallen besteht, nur das Metall mit der höchsten Lösungstension massgebend ist für die Potentialdifferenz. Ein Platindraht, umgeben von feinzerteiltem Zink, zeigt gegen eine $ZnSO_4$-Lösung das Potential des reinen Zinks[1]). Herschkowitsch[2]) fand, dass *CdBi*-Legierungen schon bei 1·12 % *Cd* in normaler $CdSO_4$-Lösung das Potential des reinen Kadmiums zeigen.

Ein experimentell untersuchtes Beispiel des chemischen Gleichgewichtes wurde von Danneel[3]) untersucht: $2HJ + 2Ag \rightleftarrows 2AgJ + H_2$. Die Lösung, welche sowohl mit *Ag* als mit H_2 unter einer Atmosphäre Druck im Gleichgewicht ist, war gesättigt an *HJ* ($c = 0{\cdot}567 . 10^{-8}$) und 0·043-normal an *HJ*.

II. Die beiden Metalle bilden eine homogene flüssige oder feste Lösung.

Dies ist der Fall bei flüssigen Amalgamen und anderen geschmolzenen Metallen, bei festem *Zn* mit *Ag*[4]), *Sn* mit *Sb*[5]) und anderen Legierungen.

Geht man von einem reinen Metall und einer Lösung aus, welche nur das eine Metallsalz enthält, und mischt etwas von dem anderen Metallsalze bei, so wird auch etwas vom zweiten Metall ausgeschieden und in dem ersten gelöst, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Metallphase und dem Elektrolyt eingestellt hat. Dieses Gleichgewicht wird erreicht, wenn $\pi_1 = \pi_2$. Und für verdünnte Lösungen:

$$\frac{RT}{n_1}\log\frac{P_1}{p_1} = \frac{RT}{n_2}\log\frac{P_2}{p_2},$$

[1]) Richards und Lewis, Diese Zeitschr. **28**, 8 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **27**, 141 (1898). [3]) Diese Zeitschr. **33**, 415 (1900).

[4]) Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. 1897, 415.

[5]) Heycock und Neville, Journ. Chem. Soc. **330**, 387; von Bijlert, Diese Zeitschr. **8**, 357 (1891); Reinders, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 113.

Hosted by Google

oder auch:
$$\sqrt[n_1]{\frac{P_1}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{P_2}{p_2}}.$$

P_1 und P_2 sind die partialen Lösungsdrucke der beiden Metalle in der homogenen Metallphase. Sie sind hier nicht konstant, sondern ändern sich mit der Zusammensetzung der Elektrode.

Diese Formel ist von Nernst[1]) abgeleitet worden und wurde von Ogg[2]) am Beispiel $2Hg + 2AgNO_3 \rightleftarrows Hg_2(NO_3)_2 + 2Ag$ geprüft, wobei er, immer mit sehr kleinen Silberkonzentrationen arbeitend, P_{Ag} proportional der Konzentration des Silbers im Quecksilber setzen und P_{Hg} als konstant ansehen konnte.

Die Elektrode enthält auch jetzt beide Metalle, wie es der Fall war bei nicht homogener Mischung (D in Fig. 1), aber das Gleichgewicht, das wir hier betrachten, unterscheidet sich von jenem darin, dass die Metalle dort zwei Phasen bilden und hier nur eine. Es giebt also eine Phase weniger, und die Gleichgewichtsbedingung enthält eine Variation mehr. Ist der Elektrolyt eine geschmolzene Salzmischung oder eine Lösung, in der die Totalkonzentration der beiden Kationen konstant ist, so ist bei konstanter Temperatur und konstantem Druck das System monovariant, und daher kann noch das Verhältnis $\sqrt[n_1]{P_1} : \sqrt[n_2]{P_2}$ oder $\sqrt[n_1]{p_1} : \sqrt[n_2]{p_2}$ geändert werden. Ist aber einmal das Verhältnis $p_1 : p_2$, d. h. die Zusammensetzung des Elektrolyts, gegeben, so ist auch die Zusammensetzung der Metallphase bestimmt. Es sind also bei jeder Temperatur eine Reihe von zwei solchen koëxistierenden Phasen möglich. Die Potentialdifferenz zwischen beiden koëxistierenden Phasen ändert sich kontinuierlich mit ihrer Zusammensetzung.

Um die allgemeine Gestalt der Kurve, welche π als Funktion des Metallverhältnisses darstellt, zu finden, muss man zuerst wissen, in welcher Weise P_1 und P_2 sich mit der Zusammensetzung der Elektrode ändern.

Wenn in der Metallphase x Atome M_2 gegen $1 - x$ Atome M_1 vorkommen, und ist x klein, so wird man, nach Analogie mit der Dampfdruckverringerung in flüssigen Gemischen, die Verringerung der Lösungstension proportional der Zahl gelöster Molekeln des zweiten Metalls setzen können. Wenn also der Lösungsdruck des reinen ersten Metalls P_{I} ist, so ist $P_1 = P_{\mathrm{I}}(1 - x)$.

Weiter ist für kleine Konzentrationen P_2 proportional der Konzentration des zweiten Metalls, wie es durch die Versuche über die ver-

[1]) Diese Zeitschr. 22, 539 (1896). [2]) Diese Zeitschr. 27, 285 (1898).

dünnten Amalgame von G. Meyer[1]), Richards und Lewis[2]) und Ogg[3]) bewiesen ist. Also $P_2 = Kx$.

Der Faktor K ist unbekannt. Für $x = 1$ wird er gleich P_{II}. Bei kleinen Werten von x braucht das aber nicht so zu sein, denn es ist wahrscheinlich, dass K stark abhängig ist von der Art des ersten Metalls.

Die Gleichgewichtsbedingung wird dann:

$$\sqrt[n_1]{\frac{P_I(1-x)}{p_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{Kx}{p_2}},$$

oder:

$$\frac{\sqrt[n_2]{p_2}}{\sqrt[n_1]{p_1}} = \frac{\sqrt[n_2]{Kx}}{\sqrt[n_1]{P_I(1-x)}},$$

und wenn $n_1 = n_2$:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{K}{P_I} \cdot \frac{x}{1-x}.$$

In Worten: Das Verhältnis der Ionen im Elektrolyt steht zum Verhältnis der Atome im Metalle wie $K : P_I$.

Wenn das Verhältnis $K : P_I$ sehr gross ist, dann ist $p_2 : p_1$ gross, auch bei kleinen Werten von x, d. h. der Elektrolyt wird, auch bei kleinen Konzentrationen des unedleren Metalls in der Elektrode, fast nur Kationen dieses Metalls enthalten. Man kann alsdann, bei der Berechnung des Potentialsprunges, die Konzentration dieser Ionen (p_2) als konstant betrachten.

$\pi = \frac{RT}{n_2} \log \frac{Kx}{p_2}$ ist dann eine logarithmische Funktion von x und wird bei kleinen x stark steigen mit einer Änderung von x $\left(\frac{d\pi}{dx} = \frac{RT}{n_2} \frac{1}{x}\right)$.

Stellen wir diese Funktion graphisch dar, so wird die Kurve, ihren Anfang nehmend beim Potentialsprung des edleren Metalls, mit geringer Abweichung von der π-Axe stark steigen. Wird x grösser, so nähert sich K P_I, um bei $x = 1$ gleich P_I zu werden. Die Kurve biegt sich also und erreicht mit geringer Steigerung den Wert des Potentialsprungs M_2 gegen eine Lösung von M_2Z.

Währenddem ist $\frac{p_2}{p_1 + p_2}$, das Ionenverhältnis im koëxistierenden Elektrolyt, schon bei kleinem x von 0 fast bis auf 1 gestiegen. Die Kurve, welche π als Funktion dieses Bruches darstellt, geht also mit geringer Steigung nach der Axe des weniger edlen Metalls, um sich dieser alsdann fast asymptotisch zu nähern.

---

[1]) Diese Zeitschr. 7, 477 (1891). [2]) Diese Zeitschr. 28, 1 (1899). [3]) Loc. cit.

Hosted by Google

a. Wenn die beiden Metalle sich gegenseitig unbegrenzt lösen, werden die Kurven die Form der Fig. 2 haben. (Die ausgezogene Kurve stellt die Metallphase, die punktierte den Elektrolyt dar.)

Ein Maximum oder Minimum wird, obwohl nicht ausgeschlossen, selten vorkommen, es sei denn, dass die beiden Komponenten einen sehr geringen Unterschied im Lösungsdruck zeigen.

b. Lösen die Metalle sich gegenseitig beschränkt, zeigt also die Mischungsreihe eine Lücke, dann sind die beiden Phasen, welche der gegenseitigen Sättigung entsprechen — die Endpunkte der Lücke — miteinander im Gleichgewicht und mit einem gleichen Elektrolyt. Der Potentialsprung gegen diesen Elektrolyt muss für beide Metallphasen derselbe sein. Denn wäre das nicht der Fall, so würde ein galvanischer Strom entstehen, der das Gleichgewicht störte. Dieses würde sich wieder herstellen, und so hätte man ein Perpetuum mobile realisiert.

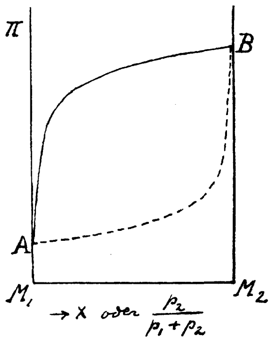


Fig. 2.

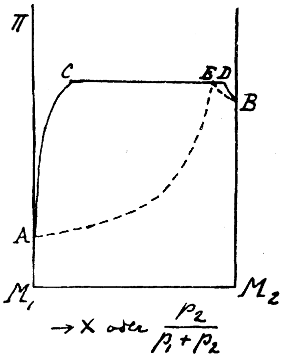


Fig. 3.

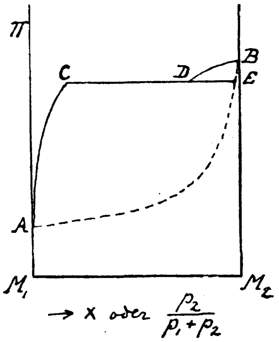


Fig. 4.

Je nachdem der Potentialsprung in diesem nonvarianten Gleichgewicht grösser ist wie diejenigen der reinen Metalle in ihren Metallsalzlösungen, oder dazwischen liegt, entsteht Fig. 3 oder 4. C und D sind die beiden Metallphasen, welche miteinander im Gleichgewicht stehen. E ist der koëxistierende Elektrolyt.

Fig. 3 wird identisch mit Fig. 1, wenn C und D mit den beiden π-Axen links und rechts zusammenfallen, wenn also die Mischbarkeit der beiden Metalle $= 0$ ist.

Ein Beispiel vom Typus Fig. 4 ist das von mir untersuchte Gleichgewicht zwischen geschmolzenem **Pb** und **Zn** und den geschmolzenen Chloriden dieser beiden Metalle[1]). Bei 515° ist $C = 89\,\%$ **Pb**, 11 % **Zn**; $D = 97\,\%$ *Zn*, 3 % *Pb*; $E = 99{\cdot}9\,\%$ $ZnCl_2$, $0{\cdot}1\,\%$ $PbCl_2$, und wenn $\pi_A = 0$ gesetzt wird, so ist $\pi_{CED} = 0{\cdot}277$ und $\pi_B = 0{\cdot}283$ Volt.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 25, 126; Diese Zeitschr. 38, 757 (1901).

Hosted by Google

Ein zweites Beispiel bilden die *Cd*-Amalgame, welche von Jaeger[1]) und Bijl[2]) untersucht wurden. Der Potentialsprung steigt sehr rasch mit dem wachsenden Gehalt an *Cd* im Amalgam, bis bei 25° neben dem flüssigen Amalgam von 9·5 Atomprozenten *Cd* eine feste Phase von 23·5 Atomprozenten *Cd* auftritt. Der Potentialsprung dieser Phase gegen $CdSO_4$-Lösung ist gleich dem des 9·5 %igen Amalgams, und Amalgame von 9·5—23·5-atomproz. *Cd* sind also Mischungen dieser beiden Phasen und zeigen ein konstantes Potential. Amalgame mit mehr als 23·5 Atomproz. *Cd* sind feste Lösungen, also einphasige Systeme wechselnder Zusammensetzung. Der Potentialsprung steigt mit der Zusammensetzung noch 0·0050 Volt, bis der Wert des reinen Kadmiums erreicht ist[3]).

Herschkowitsch[4]) fand den Typus Fig. 4 bei *Zn-Sn* und *Zn-Bi* und Fig. 3 vielleicht bei *Cd-Sn* und *Cd-Pb*. Der Potentialunterschied zwischen Legierung und reinem Metall ist hier jedoch so gering, dass D mit B zusammenfällt.

Weitere Untersuchungen über die verdünnten Amalgame sind von S. Lindeck[5]), G. Meyer[6]), Richards und Lewis[7]).

In allen diesen Systemen ist die Konzentration des edleren Metalls in dem Elektrolyt sehr gering; AEB fällt fast zusammen mit M_2B.

III. Die Metalle bilden eine Verbindung.

Ist die Verbindung in reinem Zustande vorhanden, so hat man nur zwei Phasen und mindestens drei Komponenten. Auch ohne Lösungsmittel ist das System bei konstanter Temperatur und konstantem Druck noch monovariant. Es giebt also, wie im Fall I, wenn eins der beiden reinen Metalle anwesend ist, eine Reihe von Lösungen mit wechselndem Verhältnis der Salze M_1Z und M_2Z, welche mit dieser Verbindung im Gleichgewicht sein können. Die Grenze dieser Reihe wird erreicht, wenn die Lösung auch noch mit einer zweiten Metallphase (reines Metall, eine flüssige oder feste Lösung der beiden Metalle oder eine zweite Verbindung) existenzfähig ist.

---

[1]) Wied. Ann. **65**, 106.

[2]) Inaugural-Dissertation Amsterdam 1901; Diese Zeitschr. **41**, 641 (1902).

[3]) Als Elektrolyt wurde bei diesen Untersuchungen eine Lösung von reinem $CdSO_4$ gebraucht. Wegen des grossen Unterschiedes im Lösungsdruck von *Hg* und *Cd* ist das wahrscheinlich auch ganz richtig. Jedoch sollte man wenigstens bei den verdünnten Amalgamen untersuchen, ob nicht messbare Quantitäten Hg_2SO_4 in Lösung gegangen wären.

[4]) Loc. cit. [5]) Wied. Ann. **35**, 311.

[6]) Diese Zeitschr. **7**, 477 (1891). [7]) Diese Zeitschr. **28**, 1 (1899).

Um die Formel von Nernst zur Berechnung des Potentialsprungs anzuwenden, muss man annehmen, dass die Elektrode Ionen aussendet, welche dieselbe Zusammensetzung haben wie die Verbindung, z. B. $AuAl_2$, Cu_3Sn, und die Konzentration dieser Ionen in der Formel substituieren. Der Lösungsdruck ist dann für diese Verbindung wie für jedes reine Metall, eine spezifische Konstante. Wird diese $P_{1,2}$ genannt, so ist:

$$\pi = \frac{RT}{n_{1,2}F} \log \frac{P_{1,2}}{p_{1,2}}.$$

Die Ionen der Verbindung werden zum grössten Teil dissociiert sein in die Ionen der Komponenten, und wenn in der Verbindung a Atome M_1 gegen b Atome M_2 vorkommen, so wird sich zwischen diesen Ionen ein Gleichgewicht einstellen, welches durch die Gleichung:

$$p_1^{a} p_2^{b} = K p_{1,2}.$$

ausgedrückt wird. Bleibt $p_1 + p_2$, die Totalkonzentration der Ionen, konstant, so erreicht $p_{1,2}$ ein Maximum, wenn $p_1 : p_2 = a : b$.

Überträgt man dies auf die Gleichung für π, so lautet das Ergebnis in Worten: π erreicht ein Maximum, wenn das Verhältnis der Ionen M_1 und M_2 im Elektrolyt gleich ist dem Verhältnis der Metalle in der Verbindung.

a. Kann die Verbindung existieren neben einem Elektrolyt, in dem das Kationenverhältnis dasselbe ist wie das der Metalle in der Verbindung, und sind neben der Verbindung nur die beiden Metalle in reinem Zustande möglich, so wird die π-Kurve sein wie in Fig. 5.

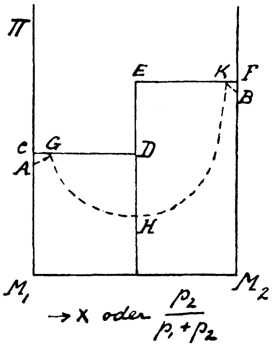


Fig. 5.

Die Punkte von AG deuten den Potentialsprung und die Zusammensetzung von Elektrolytlösungen im Gleichgewicht mit reinem M_1 an. Mit dem Elektrolyt G ist sowohl M_1 wie die Verbindung (D) im Gleichgewicht. Solange beide Metallphasen anwesend sind, solange also die Zusammensetzung der Elektrode zwischen C und D liegt, bleibt der Potentialsprung konstant. Ist aber M_1 verschwunden, so dass die Elektrode aus der reinen Verbindung besteht, dann kann der Elektrolyt variieren von G bis K, indem der Potentialsprung zuerst sinkt bis H und nachher steigt bis K. In K ist wieder ein nonvariantes Gleichgewicht zwischen der Verbindung, reinem M_2 und dem Elektrolyt K. Der Potentialsprung bleibt konstant. Wenn aber die Verbindung ver-

schwunden ist, sinkt derselbe bis *B*, indem der Elektrolyt sich ändert von *K* bis zu reinem M_2Z.

Aus einem Elektrolyt von einer Zusammensetzung zwischen *G* und *K* wird die Verbindung sowohl von M_1 wie von M_2 gefällt.

H kann höher oder niedriger liegen wie *A* und *B*. Wegen der anfänglich geringen Steigung der Kurve *AG* wird das erste wohl selten vorkommen, weil dann der Teil *GH* nicht mehr geschnitten wird von *AG*, und dieser Fall geht in Fall b. über (siehe unten!).

Bilden die Metalle ausserhalb der Verbindung noch zwei Reihen fester oder flüssiger Lösungen, so gestaltet sich die π-Kurve wie in Fig. 6. Neben den Elektrolyten *A* bis *G* sind die Metallphasen *A* bis *C* beständig, neben den Elektrolyten *B* bis *K*, die Metallphasen *B* bis *F*. Die Kurve *BF* kann sowohl steigen wie sinken.

Dieser Fall ist wahrscheinlich realisiert im System *Hg*, *Ag*, NO_3'. Ogg[1]) erwähnt nämlich einige Versuche, in denen er wenig *Hg* mit einer ziemlich konzentrierten Lösung von $AgNO_3$ schüttelte, wobei er nach dem Eintreten des Gleichgewichts fand, dass die Verbindung Ag_3Hg_4 sich gebildet hat, und dass diese neben verschiedenen Elektrolyten, in denen das Verhältnis $AgNO_3 : HgNO_3$ von 2·5—0·013 variiert, existieren kann. Bei dieser letzten Konzentration tritt eine zweite Metallphase auf, die Lösung von *Ag* in *Hg* (Atomverhältnis *Ag* : *Hg* ungefähr 1 : 1000); solange die beiden Metallphasen anwesend sind, bleibt die Elektrolytzusammensetzung konstant.

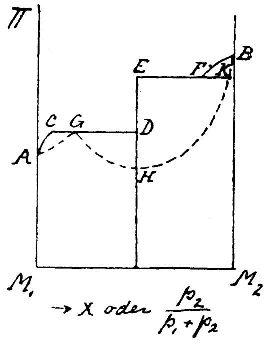


Fig. 6.

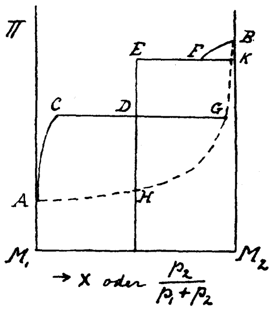


Fig. 7.

Ogg hat nicht für jedes Paar koëxistierender Phasen den Potentialsprung bestimmt, wohl aber die Zersetzungsspannungen der reinen Silber- und Quecksilbernitratlösungen und einiger Mischungen von ihnen. Er fand diese bei den Mischungen geringer als bei den reinen Salzen. Das

[1] Loc. cit.

allgemeine Verhalten wird also der Fig. 6 entsprechen. Ich bin mit weiteren Untersuchungen darüber beschäftigt.

b. Die Verbindung kann nicht bestehen neben einem Elektrolyt, in dem das Kationenverhältnis gleich ist dem Verhältnis der Atome in der Verbindung; betrachten wir den Fall, dass neben der Verbindung zwei Lösungen möglich sind, so entsteht Fig. 7.

Die Verbindung ist nur im Gleichgewicht mit Elektrolyten der Zusammensetzung *G* bis *K*, und mit der Änderung dieser Zusammensetzung steigt der Potentialsprung von *D* auf *E*.

Enthält die Elektrode mehr M_1 wie die Verbindung, so kann sie aus einer Mischung dieser Verbindung und der Metallphase *C* bestehen und bildet dann mit dem Elektrolyt *G* ein dreiphasiges System mit konstantem Potentialsprung; bei noch grösserem Gehalt an M_1 sind homogene Metallphasen *A* bis *C* im Gleichgewicht mit Elektrolyten *A* bis *G*, und sinkt der Potentialsprung. Enthält die Elektrode mehr M_2, so entsteht zuerst auch wieder ein nonvariantes Gleichgewicht zwischen den drei Phasen *E, F* und *K* mit konstantem Potentialsprung und nachher ein variables Gleichgewicht zwischen den Metallphasen *F* bis *B* und Elektrolyten *K* bis *B* mit variierendem Potentialsprung.

Kommt also die Verbindung in Berührung mit einem Elektrolyt, in dem das Ionenverhältnis dasselbe ist wie in der Verbindung (*H*), so wird sie sich darin lösen und dem Gleichgewicht *C*, *D*, *G* zustreben. Ist sie, bevor dies erreicht ist, ganz gelöst, so bleibt eine Metallphase der Kurve *AC* und ein Elektrolyt der Kurve *AG* übrig.

Im allgemeinen geht die Kurve *AGKB*, ebenso wie in II., zum grössten Teil direkt an der π-Axe von M_2 entlang. Die Konzentration der M_1-Ionen in *G* und *K* ist also sehr gering.

Giebt es mehrere Verbindungen, so wiederholt sich bei jeder Verbindung die plötzliche Potentialänderung *DE*. Herschkowitsch (l. c.) hat diese plötzliche Steigung konstatiert bei Zn_2Cu, Zn_4Ag, $ZnSb_2$, Cu_3Sn, Ag_4Sn.

Das Ansteigen des Potentialsprunges, wenn man anstatt des edlen Metalls Legierungen mit dem unedleren nimmt (*AC* in Fig. 7), zeigt sich aus seinen Messungen nicht, während es doch bei den flüssigen Elektroden und den Metallpaaren, welche keine Verbindungen bilden, regelmässig konstatiert wurde.

Haber[1]), welcher diese Resultate diskutiert, weist auf die Möglichkeit einer Deckschichtbildung aus dem edleren Metalle hin. Er hat,

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 541.

gemeinsam mit Sack[1]) diese Bildung erwiesen bei dem Blei- und Zinnnatriate, welche dieselben Erscheinungen zeigten, und vermutet sie auch bei *Cu-Zn*. Denn er berechnet (unter Annahme, dass *H*, *G* und *K* zusammenfallen mit M_2B, *F* mit *B* und *C* auf der π-Axe liegt) aus der Bildungswärme von Zn_2Cu den Abfall *DE* zu 0·11 Volt, während Herschkowitsch 1·1 Volt fand. Es sollte sich also an der Oberfläche der Legierung, welche aus einer Mischung von Zn_2Cu und *Cu* besteht, das Zink gelöst haben, und eine Deckschicht von Kupfer zurückgeblieben sein. Man muss dazu die Einwirkung des Luftsauerstoffs annehmen, und dann stellt sich die Frage, warum keine Auslaugung geschieht bei den Legierungen, welche aus den beiden Phasen *Zn* und Zn_2Cu bestehen. Da müsste zwar etwas mehr Zink gelöst werden, aber dazu wäre bloss eine etwas längere Einwirkungszeit erforderlich.

Herschkowitsch hat bei *Cu-Zn* auch die Möglichkeit einer Deckschichtbildung erwogen. Er weist sie aber zurück auf Grund der Beobachtung, dass diese Deckschicht sich sogar nicht zeigt, wenn die Legierung in eine Lösung von $CuSO_4$ getaucht wird. Das stimmt aber nicht mit der ersten Beobachtung, dass die Elektrode in $ZnSO_4$-Lösung ungeändert bleibt. Denn nur in dem speziellen Falle, dass die Legierung eine einzige Phase konstanter Zusammensetzung bildet, ist das Gleichgewicht mit einem Elektrolyt wechselnder Zusammensetzung möglich; falls sie aber eine variable Zusammensetzung hat oder aus einer Mischung zweier Metallphasen besteht, ist der Elektrolyt ein bestimmter.

Es fragt sich aber, ob bei den Messungen von Herschkowitsch wohl ein Ansteigen des Potentialsprungs zu erwarten ist. Denn er fängt seine Reihen nicht an mit dem Potentialsprung des edleren Metalls gegen die Lösung eines Salzes dieses Metalls, sondern gegen die Lösung eines Salzes des unedleren Metalls, also *Cu* | $ZnSO_4$-Lösung. Es wird sich dann etwas Kupfer lösen und Zink ausscheiden, das sich in dem Kupfer löst. Wenn nun *G* (Fig. 7) ganz dicht an der M_2-Axe liegt, und *C* an der M_1-Axe, so kann das Gleichgewicht *C*, *D*, *G* erreicht werden. Das entsteht auch, wenn eine Legierung zwischen *C* und *D* als Elektrode fungiert. Man bemerkt also keine Steigung des Potentialsprungs. Dieser zuerst gemessene Potentialsprung ist dann auch kleiner (ausgenommen bei *Zn-Cu*) wie die, welche sich aus den Einzelpotentialen der beiden Metalle gegen die normale Lösung ihrer Salze berechnen lässt. Z. B. *Zn* | $ZnSO_4$-Lösung | *Ag* ist nach Herschkowitsch zwischen 950 und 1000 Millivolts und *Zn* | $ZnSO_4$-Lösung | Ag_2SO_4-Lösung | *Ag* berechnet sich zu 1498 Millivolts.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, Heft 18.

Elektrolytische Auflösung und Abscheidung.

Aus den Figuren, welche den Potentialsprung im Gleichgewicht angeben, kann jetzt leicht abgeleitet werden, was bei Stromdurchgang an der Elektrode geschieht. Denn es wird sich, bei unendlich kleiner Stromstärke, aus einem gemischten Elektrolyt diejenige Metallphase ausscheiden, mit welcher jener im Gleichgewicht ist, und bei einem Potentialsprung an der Elektrode, der zu diesem Gleichgewicht gehört.

Ist der Elektrolyt eine geschmolzene Salzmischung, und haben wir den Fall der Fig. 1, so scheidet sich aus einem Elektrolyt der Kurve AD reines M_1 ab. Bei fortgesetzter Elektrolyse ändert sich die Zusammensetzung des Elektrolyts und der Potentialsprung nach der Kurve AD. In D wird sowohl M_1 wie M_2 ausgeschieden, und zwar in dem Verhältnis, in welchem sie in den Elektrolyten vorkommen. Wäre das nicht der Fall, so würde sich die Zusammensetzung ändern und das Gleichgewicht gestört werden. Der Elektrolyt wird bis zum Verbrauch der letzten Quantität bei konstantem Potentialsprung elektrolysiert.

Liegt D ganz dicht an der rechten Seite, so wird sich am Ende nahezu reines M_2 ausscheiden, und man hat also eine Trennung der beiden Metalle erreicht, da sich der Kurve AD entlang alles reines M_1 ausgeschieden hat. Liegt D aber mehr in der Mitte, so ist eine totale Trennung unmöglich.

In dem Falle von Fig. 2 wird sich sowohl die Zusammensetzung des Elektrolyts wie die des ausgeschiedenen Metalls allmählich ändern zu einem immer höheren M_2-Gehalt. Doch ist auch in diesem Fall eine praktisch völlige Trennung der zwei Metalle möglich, wenn nur die beiden Kurven AB stark nach den π-Axen neigen, und der Elektrolyt schon fast reines M_2Z geworden ist, indem das damit im Gleichgewicht befindliche Metall nur noch Spuren von M_2 enthält.

Der Fall der Fig. 3 ist analog dem der Fig. 1. π steigt, bis das Gleichgewicht C, E, D erreicht ist. Dann werden aus einem Elektrolyt der konstanten Zusammensetzung E die beiden Metallphasen C und D nebeneinander ausgeschieden, bis der ganze Elektrolyt verbraucht ist. In Fig. 4 wird auch das nonvariante Gleichgewicht C, D, E erreicht, und die beiden Metalle müssen wieder ausgeschieden werden in demselben Verhältnis, in welchem sie in dem Elektrolyt vorkommen. Da aber sowohl C wie D mehr M_1 enthalten wie E, so wird das neuausgeschiedene Metall sich unter Auflösung von C umwandeln in D. Ist die ganze Quantität C gelöst oder wenigstens an der Oberfläche gelöst, so dass sich eine Deckschicht von D gebildet hat, so kann die Umwandlung nicht mehr stattfinden, und bei weiterer Elektrolyse steigt der

Potentialsprung, indem der Elektrolyt und die Metallphasen sich nach den Kurven *EB* und *DB* ändern.

In den Fällen, wo eine Verbindung möglich ist, treten im allgemeinen dieselben Erscheinungen auf. Die Verbindung kann aus einem Elektrolyt der Zusammensetzung *G* bis *K* der Fig. 5, 6 und 7 ausgeschieden werden.

Ist der Elektrolyt nicht eine geschmolzene Salzmischung, sondern eine Lösung, so ändert sich während der Elektrolyse die Totalkonzentration der beiden Kationen. Man geht also jedesmal auf die Kurve einer anderen konstanten Totalkonzentration über ($A'D'$, $D'B'$ in Fig. 1). Der allgemeine Gang der Elektrolyse ändert sich dadurch aber nicht, weil die Art dieser Kurven dieselbe ist.

Die Untersuchungen von Classen[1]) u. a. haben erwiesen, dass bei den meisten Metallen eine elektrolytische Trennung möglich ist. Nach Freudenberg[2]) muss dazu die Spannung, bei der elektrolysiert wird, innerhalb der Zersetzungsspannungen der beiden Metallsalze gehalten werden. Unsere Überlegungen lehren, wie die Form der π-Kurve den Gang der Elektrolyse bestimmt, und dass nicht immer das Innehalten der Bedingung Freudenbergs genügen wird.

Wenn bei der Elektrolyse der Potentialsprung im Gleichgewicht bedeutend überschritten wird, wenn also die Stromstärke nicht mehr unendlich klein ist, so brauchen die ausgeschiedenen Metalle nicht im Gleichgewicht zu sein mit dem Elektrolyt, und es hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der sich das gestörte Gleichgewicht herstellt, und von der Diffusionsgeschwindigkeit der Kationen, in welchem Verhältnisse die Metalle am Ende auf der Kathode bleiben.

Die konstanten Elemente.

Nernst hat in seinem Lehrbuch[3]) einen Versuch gemacht, die Phasenlehre auf das galvanische Element anzuwenden. Er betrachtet dabei das Clark-Element als ein System von vier Komponenten Hg, Zn, SO_4 und H_2O in fünf verschiedenen Phasen, nämlich Hg, Hg_2SO_4 (fest), gesättigte Lösung von Hg_2SO_4 und $ZnSO_4$, $ZnSO_4$ (fest)[4]), und Zn, und schliesst daraus, dass man hier ein vollständiges, chemisches Gleichgewicht hat, das bei jeder Temperatur bestimmt ist.

Bancroft[5]) wies aber darauf hin, dass auch der Druck schon gegeben ist (oder der Dampf eine sechste Phase bildet), dass also das

---

1) Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 4. Aufl. 1897.

2) Diese Zeitschr. **12**, 97 (1893).

3) Theoret. Chemie (3. Aufl.) S. 660.

4) Soll heissen $ZnSO_4 . 7\,aq$.

5) Journ. Phys. Chem. **2**, 427 (1898).

Hosted by Google

Gleichgewicht nonvariant sein sollte, und nur bei einer bestimmten Temperatur möglich. Um den Widerspruch mit den Thatsachen aufzuheben, betrachtet er ausser den n Komponenten, die Temperatur und den Druck, auch die E.K. als eine unabhängig Variabele. Ein nonvariantes System wäre dann durch das Zusammensein von $n + 3$ Phasen bedingt, und das System im Clark-Element wäre also bei konstantem Druck noch monovariant.

Betrachten wir aber den Vorgang genauer, so bemerkt man, dass die Vorstellung von Nernst-Bancroft nicht richtig ist. Denn der Elektrolyt ist nicht eine einzige homogene Phase, sondern eine Lösung, welche am Quecksilberpol gesättigt ist mit Hg_2SO_4 und am Zinkpol fast völlig frei von Hg_2SO_4. Kommt das Zink in Berührung mit einer Lösung, welche sowohl mit Hg_2SO_4, wie mit $ZnSO_4$ gesättigt ist, so wird sich Quecksilber ausscheiden und Zink in Lösung gehen. Beide Metallphasen können nur dann mit einem gleichen Elektrolyt im Gleichgewicht sein, wenn sie auch miteinander im Gleichgewicht sind. Dann ist aber auch die E.K. = 0.

Von einem wirklichen Gleichgewicht im galvanischen Element ist also nicht die Rede. Man muss zwei Elektrolytlösungen annehmen, eine in dem Kathodenraum und eine in dem Anodenraum, und kann nun das Element spalten in zwei Systeme Metall—Elektrolyt, welche mittels eines geeigneten Elektrolyten miteinander in Verbindung stehen. In jedem dieser Systeme kann Gleichgewicht sein, und wenn dieses erreicht ist, so herrscht an der Grenzfläche Metall—Elektrolyt eine Potentialdifferenz, welche die Arbeit repräsentiert, die für den Transport eines Metallmoles von der Elektrode in der Lösung erforderlich ist. Dieser Wert von π ist bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck in einem System von n Komponenten in n Phasen vollkommen bestimmt (z. B. durch die Formel von Nernst, wenn $n = 2$ oder 3), und nicht noch variabel, wie Bancroft annimmt.

Die E.K. des Elements ist gleich der Summe der Potentialsprünge in diesen Systemen und desjenigen an der Grenzfläche der beiden Elektrolyte. Weil letzterer gewöhnlich sehr gering ist, wird die E. K. nur sehr minimale Änderungen erleiden, wenn die beiden Elektrolyte sich durch Diffusion etwas mischen.

In einem konstanten Elemente muss erstens Gleichgewicht sein zwischen Elektrode und Elektrolyt, aber weiter darf das Gleichgewicht nicht geändert werden, wenn der Strom geschlossen wird, und also eine Reaktion stattfindet. Das System muss bei konstanter Temperatur und konstantem Druck nonvariant sein.

Besteht die Elektrode aus einem einzigen Metalle, so muss die Konzentration der Metallionen im Elektrolyt konstant gehalten werden, wozu, falls der Elektrolyt eine Lösung des Metallsalzes ist, die Gegenwart dieses Salzes in einer dritten Phase konstanter Zusammensetzung erfordert wird. Diese Bedingungen sind erfüllt im Clark-Element der ursprünglichen Form, in dem an der einen Seite Zn, eine gesättigte Lösung von $ZnSO_4$ und $ZnSO_4 . 7aq$ (fest), an der anderen Seite Hg, gesättigte Lösung von Hg_2SO_4 und Hg_2SO_4 (fest) zugegen ist.

Besteht die Elektrode aus zwei Metallen, so müssen vier Phasen zugegen sein; z. B. eine Metallphase, eine gesättigte Lösung von M_1Z und M_2Z und die beiden festen Salze M_1Z und M_2Z. In diesem Falle kann die Metallphase eine feste oder flüssige Lösung sein (und dann wird die Konzentration des unedleren Metalles gewöhnlich sehr gering, fast $= 0$ sein) oder eine Verbindung. In beiden Fällen müssen sich die beiden Metalle in dem Verhältnis, in welchem sie in der Verbindung vorkommen, lösen oder ausscheiden. Der erste Fall kommt vor im Weston-Element, wo an der Hg-Seite Hg (mit Spuren Cd gelöst), Hg_2SO_4 (fest), $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$ und die gesättigte Lösung dieser beiden Salze zugegen sind.

Die Elektrode kann aber auch aus zwei Phasen bestehen, und dann kann die Lösung nur in Bezug auf eins der beiden Salze gesättigt sein. Die Wahl dieser Salze ist nicht willkürlich, sondern wird bedingt durch das notwendige Verhältnis der Kationenkonzentrationen und die Löslichkeiten der beiden Salze.

Weiter folgt hieraus, dass nur dasjenige Metall, dessen Salze in einer zweiten konstanten Phase zugegen ist, sich bei Durchgang des Stromes auf der Elektrode ausscheiden kann oder sich aus der Elektrode lösen. Die Quantität der beiden Metallphasen in der Elektrode muss sich verhältnismässig ändern.

Ein Beispiel aus den gebräuchlichen Normalelementen ist das Weston-Element, in dem an der Cd-Seite die Elektrode besteht aus der Mischung einer flüssigen Phase von Hg mit 5 % Cd und einer festen von Hg mit 14 % Cd[1]) und der Elektrolyt eine wässerige Lösung von $CdSO_4$ und Spuren Hg_2SO_4, gesättigt in Bezug auf $CdSO_4 . {}^8/_3 H_2O$.

Auch das Clark-Element, in dem ein Zinkamalgam von 10—15 % Zn verwendet wird, ist offenbar eine ganz ähnliche Kombination.

---

[1]) Bijl, loc. cit.

Breda, Oktober 1902.

Referate.

68. Löslichkeiten der Calciumsalze der Säuren der Essigsäurereihe von John S. Lumsden (Journ. Chem. Soc. 81, 350—362. 1902). Als Ergebnis seiner sorgfältig ausgeführten Messungen teilt Verf. folgende Werte der Löslichkeiten (Gewichtsteile Salz in 100 Gewichtsteilen Wasser) obiger Salze bis zu Calciumnonoat mit.

Calciumformiat (wasserfrei).

Temperatur	0	20	40	60	80	100°
Löslichkeit	16·15	16·60	17·05	17·50	17·95	18·40

Calciumacetat (mit 2 H_2O).

Temperatur	0	20	40	50	60	70	84°
Löslichkeit	37·40	34·73	33·22	32·82	32·70	32·98	33·80

Calciumacetat (mit 1 H_2O).

Temperatur	85	90	100°
Löslichkeit	32·85	31·05	29·65

Umwandlungstemperatur 84°

Calciumpropionat (mit 1 H_2O).

Temperatur	0	20	40	60	80	90	100°
Löslichkeit	42·80	39·85	38·45	38·25	39·85	42·15	48·44

Calciumbutyrat (mit 1 H_2O).

Temperatur	0	20	40	60	80	100°
Löslichkeit	20·31	18·20	16·40	15·15	14·95	15·85

Calciumisobutyrat (mit 5 H_2O).

Temperatur	0	20	40	60	62°
Löslichkeit	20·10	22·40	25·28	28·40	28·70

Calciumisobutyrat (mit 1 H_2O).

Temperatur	65	70	80	90	100°
Löslichkeit	28·25	27·75	27·00	26·48	26·10

Umwandlungstemperatur 62°.

Calciumvalerat (mit 1 H_2O).

Temperatur	0	20	40	60	80	100°
Löslichkeit	9·82	8·80	8·05	7·78	7·95	8·78

Calciumisovalerat (mit 3 H_2O).

Temperatur	0	10	20	30	40	45·5°
Löslichkeit	26·05	22·70	21·80	21·68	22·00	22·35

Calciumisovalerat (mit 1 H_2O).

Temperatur	50	60	80	100°
Löslichkeit	19·95	18·38	16·88	16·55

Hosted by Google

Umwandlungstemperatur 45·5°.

Calciumcapronat (Hexoat) (mit 1 H_2O).

Temperatur	0	20	40	60	80	100°
Löslichkeit	2·23	2·18	2·15	2·15	2·30	2·57

Calciumönanthat (Heptoat) (mit 1 H_2O).

Temperatur	0	20	40	60	80	100°
Löslichkeit	0·95	0·86	0·82	0·82	0·98	1·26

Calciumcaprylat (Oktoat) (mit 1 H_2O).

Temperatur	0	20	40	60	80	100°
Löslichkeit	0·33	0·31	0·28	0·24	0·32	0·50

Calciumpelargonat (Nonoat) (mit 1 H_2O).

Temperatur	0	20	40	60	80	100°
Löslichkeit	0·16	0·14	0·13	0·12	0·15	0·26

Alex. Findlay.

---

69. Enzymwirkung von Adrian J. Brown (Journ. Chem. Soc. 81, 373—388. 1902). Von dem Verf. ist schon früher gezeigt worden, dass bei der Fermentwirkung der Hefe auf eine Zuckerlösung der Vorgang nicht nach dem gewöhnlichen Massenwirkungsgesetz verläuft, sondern durch eine Gerade darzustellen ist. Da nun aus den Versuchen von C. O'Sullivan and Tompson und von James O'Sullivan hervorgeht, dass die invertierende Wirkung des Invertins auf Rohrzucker den Gesetzen einer monomolekularen Reaktion gehorcht, hat der Verf. letztere Reaktion eingehender studiert, um zu entscheiden, ob die oben erwähnte Verschiedenheit thatsächlich vorliegt. Aus seinen Versuchen geht nun hervor, dass der Vorgang der Zuckerinversion nicht durch eine logarithmische Kurve, sondern während des ersten Stadiums durch eine Gerade darzustellen ist, die später in eine gekrümmte Linie übergeht. Dies ist also ein Beweis dafür, dass die Fermentwirkung und die Zuckerinversion durch das Invertin wesentlich denselben Gesetzen gehorchen. Ferner zeigt der Verf., dass der Invertzucker eine hemmende Wirkung auf den Vorgang der Inversion ausübt.

Als eine Erklärung der Enzymwirkung stellt der Verf. die Theorie auf, dass das Enzym sich mit dem Zucker verbinde, und dass diese Verbindung eine gewisse kurze Zeit fortdauere. Wenn also ein relativ grosser Überschuss an Zucker vorhanden ist, werde die Konzentration der Enzymzuckerverbindung unverändert und die in der Zeiteinheit invertierte absolute Menge konstant bleiben. Wenn aber die Zuckerkonzentration einen genügend kleinen Wert annimmt, dann verlaufe die Reaktion nach der logarithmischen Formel. Einige Versuche an verdünnten Lösungen zeigten, dass in solchen Fällen die Inversion in der That nach der Formel der monomolekularen Reaktionen vor sich geht.

Bemerken möchte der Ref. nur, dass obige Theorie erst dann als eine „Erklärung“ der katalytischen Wirkung der Enzyme angenommen werden kann, wenn es gelingt, die (allerdings nicht unwahrscheinliche) Existenz einer Enzymzuckerverbindung nachzuweisen und den Beweis dafür zu liefern, dass sich diese Verbindung in der oben angenommenen Weise verhält (siehe auch folgendes Referat).

Alex. Findlay.

Hosted by Google

70. Die Geschwindigkeit der Stärkehydrolyse durch die Diastase, nebst einigen Bemerkungen über die Enzymwirkung von Horace T. Brown und T. A. Glendinning (Journ. Chem. Soc. 81, 388—400. 1902). Die Verff. teilen die Resultate einer Reihe von Versuchen über die Stärkehydrolyse durch die Diastase mit, woraus hervorgeht, dass der Vorgang auf eine analoge Weise verläuft wie die Zuckerinversion durch das Invertin (siehe vorhergehendes Referat). Die Verff. stellen auch eine Theorie der Enzymwirkung auf, die darauf hinausläuft, dass das Enzym eine Verbindung mit dem Zucker eingeht, und dass die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration dieser Verbindung abhängt; solange die Zuckerkonzentration gross ist im Vergleich mit der Konzentration der Enzymzuckerverbindung, wird auch die Konzentration der letzteren konstant bleiben und daher die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Gerade dargestellt werden. Ferner glauben die Verff, „dass die Hydrolyse durch die Enzyme entweder durch aktive Wasserionen oder durch aktive Wassermoleküle, die abgespalten sind von den inaktiven und grossen Aggregaten, aus denen die Flüssigkeit hauptsächlich besteht, bewirkt wird."

Diese von den Verff. aufgestellte Theorie, die in ihren wesentlichsten Punkten mit derjenigen von A. J. Brown identisch ist, muss man auch, aus eben denselben Gründen, als ebensowenig befriedigend wie jene bezeichnen. Dem Ref. scheint auch die Annahme von aktiven Wasserionen oder Wassermolekülen eine unnötige Zuthat zu sein, zumal es nicht recht begreiflich ist, was man darunter zu verstehen hat. Übrigens weisen die Verff. darauf hin, dass der Verlauf der Stärkehydrolyse sich der Formel von Henri (**39**, 194) anpasst. *Alex. Findlay.*

---

71. Die Vereinigung von Wasserstoff mit Chlor. IV. Teil: **Der Drapersche Effekt** von J. W. Mellor und W. R. Anderson (Journ. Chem. Soc. 81, 414—418. 1902). Hauptschlüsse dieser Arbeit sind folgende. Der Drapersche Effekt wird nur durch die sichtbaren Strahlen bewirkt; es bildet sich Chlorwasserstoff; der Drapersche Effekt findet nicht statt mit Chlor allein oder mit einem Gemisch von Chlor und Wasserdampf, Luft, Stickstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd oder Methan; wenn der Effekt einen genügend hohen Wert erreicht, tritt Explosion ein.
Alex. Findlay.

---

72. Der Einfluss von Salzen und anderen Substanzen auf den Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösung von E. P. Perman (Journ. Chem. Soc. **81**, 480—489. 1902). Als Fortsetzung seiner früheren Arbeiten auf diesem Gebiete hat Verf. den Einfluss verschiedener Stoffe, die voraussichtlich keine direkte Einwirkung auf das Ammoniak ausüben, auf den Dampfdruck wässeriger Lösungen des letzteren, sowie auch den Einfluss von Temperaturänderungen auf Lösungen des Kupriammoniaksulfats, und die Frage nach der Existenz von Hydraten in Lösungen, untersucht. Soweit die Messungen reichen, geht daraus hervor, dass indifferente Stoffe, mit Ausnahme der Alkalisalze, nur einen kleinen, teils aber einen erhöhenden (K_2SO_4), teils einen erniedrigenden (Harnstoff, Mannit, NH_4Cl) Einfluss auf den Ammoniakdruck ausüben.

Aus der Untersuchung über den Einfluss von Kupfersulfat bei verschiedenen Temperaturen hat sich als sehr wahrscheinlich ergeben, dass sich eine Verbindung $CuSO_4, n\,NH_3$ bildet, die mit steigender Temperatur allmählich dissociiert; dabei

Hosted by Google

ist freilich die Annahme gemacht worden, dass das Kupfersulfat sonst keinen Einfluss auf den Druck ausübt als den durch die Verbindung mit dem Ammoniak verursachten.

Ferner deuten die Versuche des Verf. auf die Nichtexistenz von Hydraten in wässerigen Lösungen hin. *Alex. Findlay.*

---

73. **Eine Methode zur Messung des Teilungsverhältnisses einer Base zwischen zwei Säuren** von H. M. Dawson und F. E. Grant (Journ. Chem. Soc. 81, 512—521. 1902). Wenn eine wässerige Lösung zweier Säuren, die mit einer zur völligen Sättigung ungenügenden Menge Base versetzt ist, mit einer zweiten mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit, in welcher nur eine der Säuren löslich ist, geschüttelt wird, so lässt sich durch die Bestimmung der Säuremenge in der zweiten Flüssigkeit berechnen, wieviel von der betreffenden Säure in der wässerigen Lösung noch vorhanden ist, falls der Verteilungskoëffizient der Säure zwischen den beiden Flüssigkeiten bekannt ist. Da die Menge der zweiten Säure und der zugesetzten Base bekannt ist, lässt sich das Teilungsverhältnis der Base zwischen den betreffenden Säuren berechnen. *Alex. Findlay.*

---

74. **Die Molekularkomplexität der Essigsäure in Chloroformlösung** von H. M. Dawson (Journ. Chem. Soc. 81, 521—524. 1902). Aus den vom Verf. und F. E. Grant (vorhergeh. Ref.) ausgeführten Messungen des Verteilungskoëffizienten der Essigsäure zwischen Wasser und Chloroform, wobei sich eine Zunahme des Koëffizienten mit zunehmender Verdünnung zeigte, berechnet der Verf. das Verhältnis der Doppelmoleküle zu den einfachen in der Chloroformlösung. Daraus geht hervor, dass bei einer Konzentration (in der wässerigen Phase) von 1·5 g-Äquivalenten das Verhältnis der doppelten zu den einfachen Molekülen etwa 5 : 1, bei einer Konzentration von 0·06 nur noch 1 : 5 ist, was auf eine ziemlich rasche Dissociation der Doppelmoleküle schliessen lässt. *Alex. Findlay.*

---

75. **Die Existenz von Polyjodiden in Nitrobenzollösung.** I. Teil von H. M. Dawson und R. Gawler (Journ. Chem. Soc 81, 524—535. 1902). Schüttelt man eine wässerige Lösung von Jod in Jodkalium mit Nitrobenzol, so geht ein Teil nicht nur des Jods, sondern auch des Jodkaliums, in das Nitrobenzol über, und mit zunehmender Jodkonzentration nimmt diese Jodkaliummenge zu. Auf diese Weise lässt sich eine Nitrobenzollösung herstellen, die etwa 240 g Jodkalium und 700 g Jod enthält, obwohl das Jodkalium für sich in Nitrobenzol unlöslich und das Jod nur zu 50 g pro Liter löslich ist. Aus diesem Verhalten darf man auf die Existenz von in Nitrobenzol löslichen Polyjodiden schliessen.

Durch Löslichkeitsbestimmungen haben nun die Verff. gefunden, dass für alle Lösungen, die mehr als 60 g Jodkalium pro Liter enthalten, das Molenverhältnis des gelösten Jods zu dem Jodkalium gleich 4 ist, so dass man daraus auf die Existenz des Polyjodids KJ_9 in der Nitobenzollösung schliessen kann. Obige Nitrobenzollösungen haben sich auch als sehr gute Leiter für den elektrischen Strom erwiesen, indem die Leitfähigkeit etwa ein Fünftel derjenigen einer gleich konzentrierten wässerigen Lösung von Jodkalium beträgt. Ferner deuten kryoskopische Messungen an Nitrobenzollösungen des Trijodids auf eine weitgehende

Hosted by Google

Dissociation des letzteren hin, doch lassen die bei den Messungen eintretenden Schwierigkeiten keine genaue quantitative Bestimmung des Dissociationsgrades zu.

Alex. Findlay.

---

76. Die langsame Oxydation des Methans bei niedrigen Temperaturen von W. A. Bone und R. V. Wheeler (Journ. Chem. Soc. **81**, 535—549. 1902). Ein Gemisch von zwei Volumen Methan mit einem Volum Sauerstoff wurde bei 300, 325, 350 und 400° in Kugeln aus Borosilikatglas erhitzt. Als Ergebnis einer Reihe von Versuchen stellte sich heraus, dass weder Wasserstoff, noch Kohlenstoff in Freiheit gesetzt werden, dass nur ein Teil des Methans verbrannt wird (wobei der Kohlenstoff als Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd, und der Wasserstoff als Wasser erscheinen) und ferner, dass keine anderen Produkte sich während der Oxydation entdecken lassen. Aus dem Studium der verschiedenen möglichen Sekundärreaktionen schliessen die Verff., dass das erste Stadium der Oxydation in einer gleichzeitigen Oxydation des Methans zu Kohlenoxyd und Wasser besteht. Das Vorhandensein von Kohlendioxyd unter den Produkten der Oxydation wollen die Verff. durch die Annahme erklären, dass das Kohlenoxyd und das Wasser im Moment, wo sie gebildet werden, in einem sehr labilen und reaktionsfähigen Zustande sind, wodurch eine schnelle Oxydation des Kohlenoxyds begünstigt wird.

Alex. Findlay.

---

77. Die Absorptionsspektren der Metallnitrate. I. Teil von W. N. Hartley (Journ. Chem. Soc. 81, 556—574. 1902). Der Verf. findet, dass die Absorptionskurven von Salpetersäure und Kaliumnitrat identisch, diejenigen von Silbernitrat und Thalliumnitrat aber voneinander und von der des Kaliumnitrats verschieden sind. In einer Röhre von 200 mm Länge zeigen normale Lösungen der Nitrate folgender Metalle eine vollständige Absorption aller Strahlen von der angegebenen Wellenlänge an.

	λ		λ		λ
H	346	*Ag*	355	*Tl* ($^1/_4$-norm.)	340
Li	346	*Mg*	357	*Ba* ($^1/_4$-norm.)	340
Na	340	*Ca*	340	*Pb* ($^1/_2$-norm.)	346
K	346	*Zn*	346	*Er*	343
				Th ($^1/_{100}$-norm.)	346

Alex. Findlay.

---

78. Darstellung des Sulfamids aus Ammoniumamidosulfit von E. Divers und M. Ogawa (Journ. Chem. Soc. **81**, 504—507. 1902). In dieser Mitteilung beschreiben die Verff. eine Darstellungsmethode des Sulfamids, welches sich als ein Zersetzungsprodukt des Ammoniumamidosulfits (**37**, 233) bildet; die Ausbeute beträgt etwa 10 % des angewandten Amidosulfits. *Alex. Findlay.*

---

79. Über die Dichte des Cuprojodids von W. Spring (Rec. Trav. Pays-Bas **20**, 79—80. 1901 und **21**, 294. 1902). Es liegt bisher nur eine von Schiff ausgeführte Bestimmung der Dichte von *CuJ* vor, die den Wert 4·41 ergeben hat. Da diese Zahl einem Molarvolum von 43·08 entspricht, die Summe der Komponenten hingegen 32·7 fordert, so würde bei der Bildung von *CuJ* aus *Cu* und *J*

Hosted by Google

eine Dilatation von über 20 % eintreten. Um diese auffällige Thatsache zu prüfen, bestimmte Verf. die Dichte von *CuJ* neu und fand:

CuJ lufttrocken bei 15°	5·563
„ im Vakum über H_2SO_4 getrocknet bei 14·5°	5·672
„ geschmolzen bei 16·7°	5·619
„ unter 8000 Atmosph. komprim. bei 15°	5·677

Verf. wählt zur weiteren Rechnung hieraus den mittleren Wert 5·653, es ergiebt sich damit für das Molarvolum 33·61, während sich aus den Komponenten $\frac{126·85}{4·95} + \frac{63·6}{8·92} = 32·7$ berechnet. Es tritt also bei der Bildung von *CuJ* aus $Cu + J$ zwar eine Dilatation auf, doch beträgt sie nur 0·9 oder, relativ ausgedrückt, 2·8 %, also viel weniger als die aus Schiffs Bestimmung berechnete Zahl.

K. Drucker.

---

80. Einfluss von Säuren auf die Löslichkeit von Salzen mit gleichnamigem Ion von J. E. Enklaar (Rec. Trav. Pays-Bas **20**, 183—197. 1901). Es wird die Theorie der Löslichkeitsdepression, wie sie zum Teil von Nernst, zum Teil von Noyes behandelt worden ist, kurz besprochen, sodann über Löslichkeitsbestimmungen von *NaCl* bei Zusatz von *HCl* Mitteilung gemacht. In der folgenden Tabelle, die die Konzentrationen in Mol pro Liter Wasser enthält, bedeutet *M* die Löslichkeit von *NaCl*, *x* die Konzentration von *HCl*, *m* die aus der Formel $m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_0^2 + \frac{x^2}{4}}$ berechnete Löslichkeit von *NaCl* (m_0 = Löslichkeit in Wasser):

t^0	x	M	m	$M - m$	$x + M$
10°	0	6·114	6·114	0	6·114
	0·27	5·770	5·980	— 0·210	6·040
	0·35	5·672	5·941	— 0·269	6·022
	0·43	5·590	5·902	— 0·312	6·020
	0·57	5·430	5·837	— 0·407	6·000
10·5°	0	6·116	6·116	0	6·116
	0·715	5·280	5·768	— 0·488	5·995
	2·6	3·420	4·953	— 1·533	6·020
	2·8	3·180	4·874	— 1·694	5·980
	3·31	2·740	4·681	— 1·941	6·050

Die Formel, welche unter der Voraussetzung der Gleichheit der Dissociationsgrade abgeleitet ist, trifft also nicht zu, hingegen ist $x + M = m_0$ ziemlich gut erfüllt. Bestimmungen bei anderen Temperaturen sollen später mitgeteilt werden.

K. Drucker.

---

81. Demonstration der Wirkung der normalen Salze auf Lösungen, welche Hydroxylionen enthalten von G. Doyer van Cleeff (Rec. Trav. Pays-Bas **20**, 198—205. 1901). Verf. berichtet, dass er Löslichkeitserhöhungen von Manganborat durch NH_4Cl, von Magnesia durch $(NH_4)_2SO_4$, von Bleiweiss durch NH_4NO_3 beobachtet hat.

K. Drucker.

---

82. Die Geschwindigkeit der Substitution von Halogen durch Oxyalkyl in einigen organischen Nitrohalogenverbindungen von P. K. Lulofs (Rec. Trav. Pays-

Bas **20**, 292—327. 1901 und Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 647—649. 1901). Chlor-, Brom- und Joddinitrobenzol 1—2—4 werden in alkoholischer, resp. wasseralkoholischer Lösung mit Natriumalkoholaten zur Reaktion gebracht. Durch alkalimetrische Methode wurde folgendes festgestellt: das Halogen wird durch Oxymethyl und Oxyäthyl viel leichter ersetzt als die Nitrogruppe in *p*- und *o*-Dinitrobenzol (vergl. Steger, Rec. Trav. Pays-Bas **18**, 13), die Reaktion führt quantitativ zur Oxyalkylsubstitution an Stelle des Halogens, mit Oxyäthyl schneller als mit Oxymethyl, und gehorcht der Formel zweiter Ordnung. Chlor wird am schnellsten, Jod am langsamsten ersetzt, während die aliphatischen Verbindungen sich bekanntlich umgekehrt verhalten.

Ersatz des Lösungsmittels Alkohol durch Alkohol+Wasser hat bei $C_6H_3Cl(NO_2)_2 + NaCH_3O$ Anwachsen der Geschwindigkeitskonstanten zur Folge, sonst das Gegenteil. Beginnt man mit höherer Verdünnung der (stets einander äquivalenten) reagierenden Stoffe, so vergrössert sich die Konstante. (Dies ist merkwürdig, denn nach Aussage der Zahlentabellen kann man, wegen der Konzentrationsveränderung während der Reaktion, verschiedene Konstanten finden, während die Lösungen sich nur durch die Konzentration der Reaktionsprodukte unterscheiden. Diesen kommt aber ein Einfluss auf den Reaktionsverlauf jedenfalls nicht zu, da in jeder einzelnen Reihe der Koëffizient konstant bleibt, was nicht der Fall sein könnte, wenn die nicht berücksichtigte Gegenwirkung doch merklich wäre, oder ein autokatalytischer Einfluss vorläge. Ref.)

Die Reaktion zwischen $C_6H_3Br(NO_2)_2$ und NaC_2H_5O wird durch $NaBr$ verzögert, nicht aber durch $NaCH_3COO$. Der Temperaturkoëffizient ergiebt sich aus der Formel $\ln\frac{K_{0^0}}{K_{15^0}} = A\cdot\frac{T_1 - T_2}{T_1 . T_2}$ für $C_6H_3Cl(NO_2)_2 + NaC_2H_5O$ zu $A = 1{\cdot}28$, für $C_6H_3Br(NO_2)_2 + NaC_2H_5O$ zu $A = 1{\cdot}41$. Es folgen einige vereinzelte Messungen mit anderen aromatischen Nitrosubstanzen.

In dem holländischen Auszug (s. o.) wird der Versuch gemacht, die oben erwähnte Geschwindigkeitszunahme mit der Verdünnung auf die mehrfach diskutierte Hypothese zurückzuführen, dass organische Reaktionen sich zwischen elektrolytischen Dissociationsprodukten der betr. Substanzen abspielen.

K. Drucker.

---

83. Über die elektrische Leitfähigkeit der Chlor- und Bromnitrobenzoësäuren von A. F. Holleman und B. R. de Bruyn (Rec. Trav. Pays-Bas **20**, 360—364. 1901). Die Affinitätskonstanten $K = 100\,k$ ergaben sich (zum Teil mit mässiger Übereinstimmung, Ref.) wie folgt:

o-Chlor-*m*-Nitrobenzoësäure	1 : 2 : 5	$K = 0{\cdot}62$	(*Bethmann* 0·65)	0·75
o- „ *m*- „	1 : 2 : 3	$K = 0{\cdot}87$		0·75
m- „ *o*- „	1 : 3 : 6	$K = 1{\cdot}42$	(„ 1·52)	1·60
m- „ *o*- „	1 : 3 : 2	$K = 0{\cdot}44$		1·60
o-Brom-*m*- „	1 : 2 : 5	$K = 0{\cdot}91$		0·83
o- „ *m*- „	1 : 2 : 3	$K = 1{\cdot}16$		0·83
m- „ *o*- „	1 : 3 : 6	$K = 1{\cdot}55$	(*Ostwald* 1·4)	1·41
m- „ *o*- „	1 : 3 : 2	$K = 0{\cdot}34$		1·41

Die letzte Kolumne enthält Werte, die ohne Rücksicht auf die Konstitution berechnet sind, vergl. Ostwald **3**, 418, und Bethmann **5**, 385. *K. Drucker.*

---

84. Über die Identität des gelben und des roten Quecksilberoxyds von J. Koster und S. J. Stork (Rec. Trav. Pays-Bas **20**, 394—397. 1901). Der Ostwaldsche (**34**, 495) Beweis für die chemische Identität der beiden Oxyde wird unterstützt durch die Ergebnisse, welche bei der Umwandlung in Oxalat durch Oxalsäurelösung erhalten wurden. Das rote Oxyd ging langsamer in Oxalat über als das gelbe, durch Zerreiben konnte aber seine Umwandlungsgeschwindigkeit erheblich gesteigert und der des gelben fast gleich gemacht werden.

K. Drucker.

---

85. Versuch einer Theorie der Phosphorescenz von langer Dauer, speziell der der Erdalkalisulfide von E. O. de Visser (Rec. Trav. Pays-Bas **20**, 434—456. 1901). Das Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit stellt sich als ein Beispiel des engen Zusammenhanges zwischen der chemischen Reinheit einer Substanz und ihrer — ganz allgemein gesprochen — Reaktionsfähigkeit oder vielleicht besser Aktivität dar. Es gelang dem Verf., die bekannten Phosphorescenzerscheinungen der Erdmetallsulfide durch Reinigen der Präparate bedeutend zu schwächen, bei *BaS* sogar bis zur Unmerklichkeit zu reduzieren. Auf die Einzelheiten der Reinigungs- und Präpariermethoden kann hier nicht eingegangen werden; von weiteren Resultaten ist mitzuteilen, dass steigender Wismutzusatz die Phosphorescenz erheblich vergrössert, sofern das Verhältnis *Bi*:*Ba* (resp. *Ca*) nicht den Wert 1:50000 überschreitet, und ferner, dass Temperaturerhöhung die Intensität der Phosphorescenz steigert, dafür aber ihre Dauer verkleinert, während Abkühlung das Gegenteil bewirkt.

In dem theoretischen Teile wird behauptet, dass die zugesetzte Metallverbindung in fester Lösung elektrolytisch dissociiert sein müsse, um die Phosphorescenz zu ermöglichen, ferner darauf hingewiesen, dass die Phosphorescenzfarbe von beiden Komponenten, dem „Lösungsmittel“ und dem „gelösten Metallion“ bestimmt wird.

Indem dann mit Hinweis auf die Beziehung der in Betracht kommenden Lichtwellenlängen zu dem „mittleren Abstande der Atome“ die Auffassung, dass das Phänomen auf Schwingungen der Atome beruhe, zurückgewiesen und für das Atom das Elektron substituiert wird, folgt eine Erörterung der thatsächlichen Verhältnisse im Sinne der Elektronentheorie, die zu besprechen der Berichterstatter sich mit Rücksicht auf den Raum leider versagen muss; es sei nur noch hervorgehoben, dass nach der Vermutung des Verf. vielleicht eine „unsichtbare Phosphorescenz“ existiert und nachgewiesen werden kann.

K. Drucker.

---

86. Die experimentelle Bestimmung der fiktiven Lösungswärme. Erste Mitteilung von E. Cohen (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 285—290. 1901). Bekanntlich besteht ein Unterschied zwischen der totalen Lösungswärme und der fiktiven oder idealen, die sich bei der Auflösung eines Stoffes in seiner gesättigten Lösung ergeben würde. Da dieser Grösse in der Thermodynamik eine erhebliche Bedeutung zukommt, bespricht Verf. zwei Methoden, die zu ihrer experimentellen Auswertung dienen können. Die erste beruht auf der Messung einer Kette des Schemas: Metall | gesättigte Salzlösung | sehr verdünnte Salzlösung | Metall. Die Anwendung der Gibbs-Helmholtzschen Formel führt dann, vorausgesetzt, dass die Ionen einwertig sind, zu:

Hosted by Google

$$L_f = W - \frac{\varepsilon}{n_1}\left(E_e - T\frac{dE}{dT}\right).$$

(L_f = fiktive, W = integrale Lösungswärme, n_1 = Überführungszahl des Anions, E_e = elektrom. Kraft, ε = Faradaysche Konstante.) Bei diesem Verfahren erhebt sich die Schwierigkeit, dass die Überführungszahlen in konzentrierter Lösung und deren Temperaturkoëffizienten ungenügend bekannt sind.

Für die zweite Methode benutzt Verf. als Beispiel Tl_2SO_4. Es wird die Kette $Hg \mid Hg_2SO_4 \mid$ gesättigte Tl_2SO_4-Lösung $\mid Tl \mid Tl \mid$ sehr verdünnte Lösung von $Tl_2SO_4 \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$ gemessen, und man findet dann analog:

$$L_f = W - 2\varepsilon\left(E_e - T\frac{dE}{dT}\right).$$

Über Messungen soll später berichtet werden. *K. Drucker.*

---

87. **Über die Unregelmässigkeiten des Kadmiumnormalelementes** von C. H. Wind (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 565—572. 1901). Die aus den Arbeiten Cohens, Jägers und anderer bekannten Unregelmässigkeiten des Westonelementes führt Verf. auf Inhomogenität des Amalgams zurück. Konzentrationsverschiedenheiten in der festen Phase, besonders auch zwischen Oberfläche und Innerem, werden zu elektrischen Lokalströmen Veranlassung geben, ferner wird auch durch die Diffusion der Metalle ineinander die Herstellung der Homogenität angestrebt werden. Bevor diese aber erreicht ist, werden die gemessenen elektromotorischen Kräfte von dem jeweiligen Zustande des Amalgams abhängen. Rasche Temperaturänderungen werden im allgemeinen die einzelnen Partien der inhomogenen Phase, wenn dieser Ausdruck gestattet ist, ungleich beeinflussen und die Unregelmässigkeit vergrössern. Wegen der Langsamkeit der Veränderung bezeichnet Verf. diesen Zustand vor Erreichung des „definitiven" als ein „vorläufiges" Gleichgewicht. *K. Drucker.*

---

88. **Die Theorie der Strahlung und das zweite Gesetz der Thermodynamik** von H. A. Lorentz (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 418—434. 1901). — **Die Strahlungsgesetze von Boltzmann und Wien** von H. A. Lorentz (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 572—585. 1901). Diese beiden Abhandlungen können im Auszuge nicht wiedergegeben werden. In der zweiten giebt der Verf. eine neue Ableitung der Gesetze von Boltzmann und Wien. — **Die Zustandsgleichung und die Theorie der cyklischen Bewegung** von van der Waals (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **9**, 586—599; 614—627; 701—712. 1901). Vergl. **38**, 257. *K. Drucker.*

---

89. **Genaue Isothermen.** II. Genauigkeit der Druckmessung mit dem offenen Manometer von Kamerlingh Onnes. III. Wassermantel von konstanter gewöhnlicher Temperatur. IV. Kalibrieren der Piëzometerröhren von J. C. Schalkwijk (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **10**, 22—42. 1901). Die erste und letzte dieser drei Abhandlungen beschäftigen sich mit der Auswertung von Korrektionen der Messinstrumente, die zweite beschreibt eine Anordnung, die eine Temperaturkonstanz von 0·01° zu erhalten gestattet. *K. Drucker.*

Hosted by Google

90. Über das Zurückdrängen der Ionisation von *NaOH*-, Na_2CO_3- und $NaHCO_3$-Lösungen durch Zufügen von *NaCl* von A. Smits und L. K. Wolff (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **10**, 43—46. 1901 und Zeitschr. f. Biologie **41**, 437—443. 1901). Starke hat (Zeitschr. f. Biologie **40**, 419. 1900) gefunden, dass *NaCl*-Lösung beim Zusatz der gleichen Menge *NaOH* etwas grössere Alkalescenz zeigt als destilliertes Wasser, und hierauf, sowie auf einige andere Versuche, Einwände gegen die Dissociationstheorie begründet. Die Verff. weisen ihm nun Fehler nach, durch welche seine Resultate verursacht sind, speziell in dem citierten Falle, dass er vergessen hat, den Kohlensäuregehalt des destillierten Wassers zu beachten. Er hat nicht *NaCl*-Lösung mit Wasser verglichen, sondern, da CO_2 in *NaCl*-Lösung viel weniger löslich ist als in H_2O, *NaCl*-Lösung mit CO_2-Lösung. Die anderen Fälle liegen ähnlich, brauchen aber nicht erst erwähnt zu werden. *K. Drucker.*

---

91. Ein Apparat für scharfe Einstellung des Projektionsmikroskops von Moll (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **10**, 106—113. 1901. — **Untersuchungen mit dem Mikromanometer** von A. Smits (ebenda **10**, 186—192. 1901). Vergl. **39**, 385. — **Einige Beobachtungen über das Auflösungsvermögen eines Echelonspektroskops** von P. Zeeman (ebenda **10**, 298—302. 1901). — **Über die Gestalt der empirischen Isothermen eines binären Gemisches** von Ph. A. Kohnstamm (ebenda **10**, 432—437. 1901). *K. Drucker.*

---

92. Genaue Isothermen. V. Die Isotherme von Wasserstoff bei 20° unterhalb 60 Atmosphären von J. C. Schalkwijk (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **10**, 118—135. 1901). Verf. berechnet mit Hilfe neuer selbstbestimmter Daten die beiden Grössen a und b der van der Waalsschen Zustandsgleichung und findet $a = 0{\cdot}00030$, $b = 0{\cdot}00091$ (wobei P in Atmosphären und V also vermutlich in Litern ausgedrückt ist). Bei der Darstellung von $P.V$ durch eine Reihe der Form $P.V_0 = \alpha + \frac{\beta}{V} + \frac{\gamma}{V^2}$ ergiebt sich mit den Resultaten Amagats $P.V_{20^0} = 1{\cdot}1414$, während die Einsetzung der neuen Werte für a und b in die van der Waalssche Gleichung $P.V_{20^0} = 1{\cdot}1401$ liefert. *K. Drucker.*

---

93. Darstellung der Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten durch Reihen von Kamerlingh Onnes (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **10**, 136—158. 1901). Die Zustandsgleichung wird in eine Reihe entwickelt, als deren brauchbarste Form vor einigen anderen:

$$p.v = A + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + Z$$

befunden wird, in der p in Atmosphären ausgedrückt ist, und v das Molarvolum bedeutet. Das Restglied ist:

$$Z = \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8}.$$

Glieder mit ungeraden und höheren Exponenten verbessern die Anpassung an die Messungsergebnisse von Amagat (CO_2) und Olszewski (H_2, O_2, N_2), mit denen die Berechnung durchgeführt wird, nicht. Die Werte der als Virialkoëffizienten be-

Hosted by Google

zeichneten Grössen B, C etc. werden durch Annäherungsrechnung gefunden. Um diese Virialkoëffizienten als Temperaturfunktionen ausdrücken zu können, geht Verf. zu den reduzierten Werten von p, v und T über und erhält ähnlich wie oben die reduzierten Virialkoëffizienten und deren Temperaturkoëffizienten. Die berechneten Zahlen sind ohne ausführliche Wiedergabe der benutzten Formeln nicht verständlich und müssen daher im Original eingesehen werden.

K. Drucker.

---

94. **Beiträge zur Kenntnis der ψ-Fläche von van der Waals.** V. Die Abhängigkeit der Faltenpunktskonstanten vom Gehalte bei binären Gemischen mit geringem Gehalte an einem der Bestandteile von W. H. Keesom (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **10**, 331—345. 1901). Diese Abhandlung rein thermodynamischen Inhalts beschäftigt sich zunächst mit dem Verlauf der Faltenpunktslinie binärer Gemenge mit sehr geringem Gehalte an einer Komponente im pT-Diagramme. Es ergiebt sich, dass die durch kleine Mengen von Zusätzen verursachte Veränderung der kritischen Faltenpunktstemperatur und des zugehörigen Druckes eines Stoffes durch zwei als $\alpha = \frac{1}{T_k} \cdot \frac{dT_k}{dx}$ und $\beta = \frac{1}{p_k} \cdot \frac{dp_{xk}}{dx}$ definierte Grössen vollständig bestimmt wird. Hierbei bedeutet x die Menge des Zusatzes, während die Indizes k und xk auf die kritischen Grössen des reinen Stoffes und des Gemisches verweisen. Aus Daten von Amagat werden α und β berechnet, wobei sich eine Differenz von rund 30, resp. 10 % gegenüber den nach Verschaffelt (Arch. Néerl. **5**, 649) erhaltenen Werten herausstellt. Nach Erörterung der Ursache dieser mangelhaften Übereinstimmung und nach dem Hinweis auf ein von Dieterici (Ann. d. Phys. (4) **5**, 51—88. 1901) bei der Ableitung seiner Zustandsgleichung begangenes Versehen diskutiert Verf. noch die Abhängigkeit des Faltenpunktsvolums von der Menge des Zusatzes für den Fall $x = o$ und gewinnt so einen zur Berechnung des kritischen Volums eines einfachen Stoffes führenden Weg.

K. Drucker.

---

95. **Salzlösungen mit zweierlei Kochpunkt und damit zusammenhängende Erscheinungen** von Bakhuis Roozeboom (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **10**, 350—357. 1901). Der vom Verf. früher (**4**, 31) an $CaCl_2 . 6 H_2O$ gefundene eigenartige Verlauf der Dampfdruckkurve einer gesättigten Salzlösung wird einer allgemeinen Diskussion unterworfen. Er besteht darin, dass zwischen Siedepunkt (A) des reinen Lösungsmittels und Schmelzpunkt (C) des Salzes ein Maximum (B) des Dampfdruckes auftritt. Zwischen diesem und A steigt der Dampfdruck mit der Temperatur, um auf dem zweiten Teile der Kurve wieder zu fallen. Zwischen A und B erfolgt beim Erwärmen die Reaktion: Lösung $\rightarrow$ Wasserdampf + festes Salz, jenseits B deren Umkehrung. Das Maximum steht in Beziehung mit dem Vorhandensein zweier einander entgegengerichteter Wärmetönungen: der Verdampfungswärme von Wasser und der Fällungswärme des Salzes, bei B verbraucht die Verdampfung die gesamte durch die Salzabscheidung gelieferte Wärme. Unterhalb B existieren also korrespondierende Paare von Lösungen mit gleicher Siedetemperatur. Von solchen Lösungen, und zwar wasserfrei krystallisierender Salze, enthält die folgende durch Smits bestimmte Tabelle Siedepunkte bei Atmosphärendruck:

Hosted by Google

	1. Siedepunkt	2. Siedepunkt	Schmelzpunkt
KNO_3	115	331	334°
$NaNO_3$	120	310	313°
$NaClO_3$	126	255	261°
$AgNO_3$	133	191	208°
$TlNO_3$	105	196	205°

Die Kleinheit der Differenz der beiden letzten Punkte hängt mit der grossen Verdampfungswärme des Wassers zusammen. Vorläufige Dampfdruckmessungen von Smits und Cohen an $AgNO_3$ ergaben:

t^0	133	135	150	160	170	185	191°
mm Hg	760	800	960	1000	1010	900	760

(Liegt B unter einer Atmosphäre, so muss das Salz in Wasserdampf dieses Druckes zerfliessen.) Die Haupterscheinung konnte auch an Alkohol und NH_4NO_3 realisiert werden. Die drei obengenannten Punkte lagen bei 83, 161 und 164°, während der Alkohol bei 78·4° kochte.

Das Phänomen findet dann noch Anwendung zur Erklärung des Vorkommens von Wasser in Gesteinen und der namentlich beim Silber wohlbekannten Erscheinung des Spratzens, indem Verf. die Systeme Wasser—Salz und Sauerstoff—Metall, sowie entsprechend Hydrat und Oxyd in völlige Analogie setzt. *K. Drucker.*

---

96. **Die Enantiotropie des Zinns VII.** von E. Cohen (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **10**, 438—439. 1901). Nach Mitteilung eines besonders charakteristischen, an Orgelpfeifen einer Kirche zu Ohlau bei Breslau konstatierten Falles von Zinnpest macht Verf. Angaben über die Reinheit des von ihm zu seinen früher mitgeteilten Versuchen benutzten Zinns. Danach konnten ausser geringen Spuren von Blei keine Verunreinigungen mit Sicherheit nachgewiesen werden. *K. Drucker.*

Bücherschau.

Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe von R. Höber. VIII + 344 S. Leipzig, W. Engelmann 1902. Preis M. 9.—.

In dem vorliegenden Werke haben wir eine Darstellung der Anwendungen, welche die Fortschritte der allgemeinen Chemie auf die Lehre von den Lebenserscheinungen gefunden haben, durch einen Verfasser, der mit jenen Fortschritten sich völlig vertraut zeigt. In der That wüsste der Berichterstatter keinen wesentlichen Irrtum oder keine schiefe Auffassung anzugeben, durch welche die physikochemische Seite des Werkes entstellt wäre, und die durchgehende Solidität nach dieser Seite erweckt die Zuversicht, dass es auch mit der biologischen Seite der Sache, die sich naturgemäss der Beurteilung des Berichterstatters entzieht, nicht minder gut bestellt ist.

Das Buch behandelt in fünfzehn Kapiteln den osmotischen Druck und die Theorie der Lösungen, den osmotischen Druck in den Organismen und die Methode seiner Bestimmung, die Ionentheorie, die Gleichgewichte in Lösungen, die Permeabilität der Plasmahaut, Ionenwirkungen auf Organismen, die Kolloide, die

Resorption, Methoden der physikalisch-chemischen Analyse, Sekretion und Lymphbildung, die Fermente, das dynamische Gleichgewicht im Organismus, Einfluss von Temperatur und Druck, das Wachstum.

Wenn auch aus den Kapitelüberschriften ein anscheinender Mangel an Systematik hervorzugehen scheint, so erweist sich doch in dem angemessenen Fortschreiten von einfacheren zu verwickelteren Aufgaben das Vorhandensein einer inneren Systematik, die es auch dem nicht besonders vorgebildeten Mediziner möglich machen wird, dem Inhalte des Werkes zu folgen. Allerdings wird ihm das nicht immer leicht fallen, denn die eifrige Beschäftigung mit seinem Gegenstande hat den Verfasser zuweilen die Denkschwierigkeiten übersehen lassen, die ein in den alten chemischen Vorstellungen ausgebildeter Leser empfinden muss, wenn er sich plötzlich von seinen alten Hilfsmitteln, den Atomen und Molekülen verlassen sieht und an Stelle der „anschaulichen" aber leider unbekannten Anziehungen zwischen ihnen sich mit dem Massenwirkungsgesetz vertraut machen muss, das den Dingen so unbehaglich nüchtern auf den Leib rückt. Aber schliesslich entscheidet doch die Frage, ob man damit etwas machen kann, und dass dies reichlich möglich ist, wird durch das Buch unzweideutig gezeigt. So kann das durch einen guten und lebendigen Stil ausgezeichnete Werk sowohl den Physikochemikern wie den Biologen warm empfohlen werden. *W. O.*

Lehrbuch der Physik von O. D. Chwolson. Band I, übersetzt von H. Pflaum. XX + 791 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1902. Preis M. 12.—.

Der vorliegende erste Band des auf vier Bände angelegten Werkes enthält in üblicher Weise nach einer allgemeinen Einleitung die Mechanik, einiges über das Messen und dann die Lehre von den Gasen, Flüssigkeiten und festen Körpern.

Bei der Durchsicht des Werkes zeigt sich indessen deutlich, dass jetzt wirklich die Zeit vorüber ist, in welcher das mehr als ein halbes Jahrhundert festgehaltene Lehrbuchschema in der Physik genügte. An sehr vielen Stellen hat der Verfasser, dem man die ernstliche Hingabe an seine Aufgabe der innerlich klaren und zusammenhängenden Darstellung des Lehrstoffes überall anmerkt, sich bewusst von dem Üblichen entfernt und eine überaus erfreuliche Unabhängigkeit vom Hergebrachten angestrebt und erreicht. So wirken nicht nur die bekannten Dinge frisch durch die frische Darstellung, sondern es finden sich auch zahlreiche neue, u. a. der uns fast unzugänglichen russischen wissenschaftlichen Litteratur entnommene Dinge.

Auf Einzelheiten einzugehen, ist bei dem grossen Umfange und reichen Inhalte des Buches kaum möglich. So sei nur die eine Bemerkung gemacht, dass dem Berichterstatter fälschlich auf Seite 455 die Konstruktion der dort angegebenen Wasserluftpumpe zugeschrieben wird. Von wem das Modell herrührt, wird nicht leicht zu ermitteln sein; meine Erinnerungen weisen indessen mit ziemlicher Deutlichkeit auf Geissler zurück.

Allgemein wird sich sagen lassen, dass trotz der grossen Anzahl zum Teil trefflicher Lehrbücher der Physik, die wir in deutscher Sprache besitzen, das Erscheinen des vorliegenden als eine wirkliche Bereicherung der Litteratur zu begrüssen ist. Es ist bereits oft auf die grosse Erleichterung hingewiesen worden, die der Anfänger durch die gleichzeitige Benutzung zweier möglichst verschiedener Lehrbücher desselben Gebietes gewinnen kann. Wenn er als eines derselben den „Chwolson" wählt, wird er sicher gut auf seine Rechnung kommen. *W. O.*

Hosted by Google

Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten für Chemiker, Pharmazeuten und Mediziner für H. Schwanert. 4. Auflage. XVIII + 412 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1902. Preis M. 8.—.

Das wohlbekannte Hilfsbuch kennzeichnet sich als eine wesentlich handwerksmässig-praktische Anweisung zur Anstellung der für den täglichen Gebrauch wichtigsten Untersuchungen. Durch seine Zuverlässigkeit hat es sich in seinen Kreisen Vertrauen erworben und heimisch gemacht und wird sich zweifellos auch in dieser Stellung behaupten. *W. O.*

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1902, herausgegeben von J. M. Eder. IX + 755 S. Halle a./S., W. Knapp 1902. Preis M. 8.—.

Der überaus willkommene Jahresbericht liegt dem zur Zeit erfreulich wachsenden Kreise der wissenschaftlichen Mitarbeiter an den reizvollen Problemen der Lichtbildkunst wieder vor und erregt ihre Befriedigung nicht nur durch die bekannte Vollständigkeit und Zuverlässigkeit der Berichterstattung, sondern auch durch den überraschend geringen Preis für den stattlichen Band und die zahlreichen schönen Bildbeilagen. Wenn auch diesmal wieder keine Arbeit oder Entdeckung von epochemachender Bedeutung sich der Aufmerksamkeit aufdrängt, so sieht man doch deutlich, dass allmählich die halbwissenschaftliche Dilettantenarbeit, die sich in diesen Grenzgebieten so leicht vordrängt, allmählich wieder auf den ihr zukommenden Punkt zurückgeschoben und durch exakte und nüchterne Forschung ersetzt wird. *W. O.*

Sichtbare und unsichtbare Bewegungen. Vorträge, gehalten von H. A. Lorenz, übersetzt von G. Siebert. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1902. Preis M. 3.—.

Diese ausgezeichneten Vorträge sind wieder ein Beweis dafür, dass nur der die Dinge wirklich einfach und im besten Sinne populär darzustellen vermag, der sie von Grund aus kennt; je klarer man sich selbst eine Sache gemacht hat, um so klarer kann man sie anderen machen. Zu dieser Klarheit gehört aber auch, dass man die Ergebnisse von den Wegen, auf die man sie erlangt hat, unabhängig macht, und dass man die Baugerüste, mittels deren man das Werk errichtet hat, nicht für einen Bestandteil desselben hält, sondern sie sachgemäss von dem fertigen Stück entfernt.

Die Vorträge behandeln die geradlinigen und die krummlinigen Bewegungen, Schwingungen, Lichtstrahlungen und Lichtschwingungen, Molekularbewegungen, elektrische Erscheinungen, die Erhaltung der Energie.

Der berühmte Verfasser hat bekanntlich sehr bemerkenswerte Ergebnisse durch die sachgemässe Anwendung der Molekularhypothese gewonnen, und so ist es natürlich, dass er dies Hilfsmittel, das sich ihm so wertvoll erwiesen hat, auch entsprechend schätzt und lobt. Um so mehr muss man anerkennen, dass er den hypothetischen Charakter desselben nicht versteckt, sondern deutlich zur Darstellung bringt. So hat der Berichterstatter trotz seines grundsätzlich anderen Standpunktes nichts zu beanstanden, ausser vielleicht die Bemerkung, dass man durch die Anwendung dieser Hypothese tiefer in das Innere der Natur eindringen könne. „Natur hat weder Kern, noch Schale, alles ist sie mit einem Male.“

W. O.

Hosted by Google

Oeuvres complètes de J. C. Galissard de Marignac. Tome I, 1840—1860. LV + 701 S. Genf, Chr. Eggimann & Co; Paris, Masson & Cie; Berlin, Friedländer & Sohn.

Mit der Herausgabe der Arbeiten Marignacs wird nicht nur einer lokalpatriotischen Pflicht der Genfer Gelehrtenpatriziats genügt, sondern der gesamten Wissenschaft ein schätzbarer Dienst geleistet. Bieten uns doch diese Arbeiten das seltene Bild eines Mannes, der, ausserhalb der üblichen akademischen Thätigkeit stehend, ohne Schüler und mit sehr geringen Mitteln Werke vollbracht hat, um deren klassische Vollendung ihn mancher Arbeitsgenosse beneiden kann, dem äussere Hilfsmittel in beliebigem Umfange zu Gebote stehen. Marignacs Bestimmungen der Verbindungsgewichte sind zwar durch die umfassenderen und glänzenderen Arbeiten Stas' in den Hintergrund gedrängt worden, sie haben aber ihre Eigenschaft, zu ganz richtigen Ergebnissen geführt zu haben, dadurch nicht eingebüsst, und sie zeigen für alle Zeiten, wie viel der mit überaus geringen Mitteln leisten kann, der diese seine Mittel genau kennt. So enthalten Marignacs Arbeiten das Unvergänglichste, was die Menschheit hat: genau beobachtete und zuverlässig beschriebene Thatsachen.

Die Herausgabe bringt die Arbeiten unseres Forschers in streng chronologischer Anordnung und bietet daher ein etwas buntes Bild. Denn ausser den regelmässigen Untersuchungen nach einem grösseren Plane, wie die Atomgewichtsbestimmungen und das Studium der seltenen Erden, hat Marignac sehr oft Anlass genommen, ihm interessant aber nicht hinreichend sicher begründet erscheinende Angaben einer experimentellen Kontrolle zu unterziehen, wobei regelmässig die Angelegenheit selbst eine erhebliche Förderung erfuhr. Derartige kleinere Arbeiten haben durch den Kontrast des zufälligen Anlasses und des dauernden Ergebnisses einen besonderen Reiz.

Vorausgeschickt ist dem ersten Bande eine biographische Einleitung und eine Analyse der abgedruckten Arbeiten. So willkommen die erste ist, so hätten wir die zweite doch ein wenig tiefer greifend bezüglich der geschichtlichen Einordnung der bearbeiteten Probleme gewünscht. *W. O.*

The Teaching of Chemistry and Physics by A. Smith and E. Hall. XIII + 377 S. London und Bombay, Longmans, Green & Co. 1902. Preis 6*s*.

Das vorliegende Buch ist ein charakteristisches Zeichen für die Energie und Frische, mit welcher pädagogische Fragen in Amerika bearbeitet werden. Unähnlich den Verhältnissen in Deutschland, wo vermöge der Konzentration des Unterrichtswesens bei den Regierungen schon wegen des grossen, bei jeder Änderung in Bewegung zu setzenden Apparates die konservative Behandlung vorherrscht und die Furcht, durch Neuerungen Schaden anzurichten, viel grösser ist, als die Sorge, dass das „bewährte“ Alte für die Anforderungen der neueren Zeiten ungenügend geworden sein könnte, ist in Amerika für pädagogische Experimente die grösste Bereitwilligkeit vorhanden. Die Wichtigkeit sachgemässer Schulung für den kulturellen und weltwirtschaftlichen Aufschwung des Volkes ist, in den führenden Kreisen wenigstens, allgemein anerkannt. Dazu kommt, dass der Amerikaner sein Gehirn ungefähr ebenso anzusehen gewohnt ist, wie sein Pferd oder seinen Hund, von dem durch passenden „trainig“ die höchsten Leistungen herausgebracht werden sollen, und dass ihm daher unsere durch religiös-philosophische

Hosted by Google

Stimmungen stark beeinflusste Scheu vor weittragenden Entschlüssen in derartigen Fragen vollkommen fremd ist. Wenn wir uns auch sagen dürfen, dass wir manchen Grund haben, mit den Ergebnissen unseres Verfahrens zufrieden zu sein, so enthebt uns dies nicht der Verpflichtung, aufmerksamen Auges die jenseits des Oceans vorgenommenen Experimente zu verfolgen, und uns rechtzeitig die aus ihnen zu ziehenden praktischen Lehren anzueignen. Sonst laufen wir Gefahr, von der amerikanischen Konkurrenz auf pädagogischem Gebiete ebenso hart bedrängt zu werden, wie dies eben auf technischem Gebiete der Fall ist. Gerade hier zeigt es sich allerdings deutlich, dass die durch ein Jahrhundert entwickelte Praxis wissenschaftlicher Schulung uns auch in den höheren Gebieten der Technik zunächst die Überlegenheit sichert. Diese Thatsache aber und ihre Bedingungen sind drüben genau bekannt, und es werden dort alle Hebel in Bewegung gesetzt, um Gleiches zu erreichen.

Dies wird allerdings nicht so schnell gehen. Gerade die Geschichte der neuesten wissenschaftlichen Gründungen Amerikas, der nur der freien Forschung gewidmeten „Research Universities“ zeigt, dass für die Erzielung regelmässiger wissenschaftlicher Ernten mehr gehört, als die Beschaffung gescheiter Männer und reichlicher Mittel. Es scheint eine Art von lokalem wissenschaftlichen Bodenbazillus zu geben, der nur auf lange kultiviertem Acker gedeiht, und ohne dessen Thätigkeit das Feld nicht gegen Missernten gesichert ist. Dies tritt an der unverkennbaren Thatsache zu Tage, dass in Amerika die wissenschaftliche Produktion durchschnittlich um so reichlicher und stetiger fliesst, je älter die betreffende Anstalt ist.

Solche Betrachtungen, wie sie durch das vorliegende Buch angeregt worden sind, liessen sich noch weit fortsetzen, doch ist hier nicht der Ort dazu. Dass das Buch diese Anregungen gegeben hat, wird indessen auch als Nachweis dafür dienen, dass es sich in der That um ein anregendes Werk handelt, dessen Interesse weit über seinen unmittelbaren Zweck hinausgeht. Denn dieser Zweck besteht darin, dem Mittelschullehrer Material und Anweisung zu geben, wie er den Unterricht in Chemie und Physik gestalten soll, um die besten und sichersten Erfolge zu erzielen. Wenn hierbei auch amerikanische Verhältnisse in erster Linie berücksichtigt sind, so ergiebt sich doch so viel allgemein beachtenswertes, dass auch der deutsche Mittelschul- wie Hochschullehrer das Buch mit grösstem Nutzen studieren wird. Wenn nichts anderes, so lernt er doch daraus die Unzweckmässigkeit einer in England propagierten und in Deutschland mit urteilslosem Beifall aufgenommenen Methode kennen, welche aus jedem achtjährigen Buben oder Mädchen einen Forscher mit abstrakten Interessen machen will. *W. O.*

Über radioaktive Substanzen und deren Strahlen von F. Giesel (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, VII, 1). 28 S. 1901. Preis M. 1.20.

Der Verfasser hat sich bekanntlich eingehend und erfolgreich mit der Untersuchung der in Rede stehenden Stoffe und Erscheinungen beschäftigt und ist daher in der Lage, aus Eigenem seinen Lesern zuverlässige Mitteilungen zu machen. Bei den zahllosen Problemen, welche diese noch im weitesten Masse der messenden Aufklärung bedürfenden Erscheinungen dem Forscher darbieten, wird man eine solche Darstellung des inzwischen Beobachteten aus berufener Hand mit besonderem Dank entgegennehmen. *W. O.*

Hosted by Google

Über chemische Dynamik und Statik unter dem Einfluss des Lichtes.

von

Meyer Wildermann[1]).

(Mit 10 Figuren im Text.)

Inhalt:

I. Experimenteller Teil: 1. Einleitung. Die Probleme der Untersuchung. — 2. Allgemeine Versuchsanordnung. a. Konstruktion des Reaktionsgefässes etc. b. Herstellung von völlig reinem Chlor und Kohlenoxyd. c. Beschaffung einer Acetylenflamme (250 Kerzen oder mehr) von konstanter Lichtstärke und Zusammensetzung. d. Messung der Lichtstärke mit einer Genauigkeit von 0·1%. e. Weitere Bestandteile des Apparates. — 3. Experimentelle Ergebnisse. Das Gesetz der chemischen Kinetik unter dem Einflusse des Lichtes. Perioden chemischer Induktion und Deduktion. Induktions- und Deduktionsperioden der Energie. Einfluss geringer Spuren von Luft und Wasser auf die Reaktionsgeschwindigkeit in gasförmigen Systemen. Chemisches Gleichgewicht unter dem Einfluss des Lichtes. — II. Theoretischer Teil. 4. Theorie über das Verhältnis zwischen der in ein System eingeführten Energie elektrischer Wellen oder des Lichtes und chemischer Energie, Wärmeenergie, mechanischer Energie etc. desselben Systems. Die Gesetze der chemischen Statik und Dynamik, die Induktions- und Deduktionsperioden, elektromotorische Kräfte im Lichte der Thermodynamik.

I. Experimenteller Teil.

1. Einleitung.

Die Natur der Kräfte, welche ins Spiel kommen, wenn Stoffe miteinander in chemische Reaktion treten, ist ein Problem, das während des letzten Jahrhunderts die wissenschaftlichen Gemüter besonders lebhaft beschäftigt hat. In der zweiten Hälfte dieses Zeitraumes hat sich die chemische Statik und Dynamik zu einer ansehnlichen Wissenschaft entwickelt. Das allgemeine Gesetz, welches die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion und das chemische Gleichgewicht in homogenen Systemen beherrscht, ist jetzt bekannt als das Massenwirkungsgesetz, wie es zum grossen Teil schon von Berthollet vorausgesehen worden

---

[1]) Der Royal Society mitgeteilt den 30. Januar 1902 durch Dr. Ludwig Mond, F. R. S. Nach dem Manuskript des Verfassers übersetzt von A. Mittasch.

Ein kurzer Vorbericht findet sich in dieser Zeitschr. **41**, 87—95 (1902). Eine ausführliche Darstellung (mit der vorliegenden Veröffentlichung zum grossen Teil identisch) ist enthalten in den Transactions of the Royal Society London, Oktober 1902.

Hosted by Google

ist[1]). In heterogenen Systemen ist das Gesetz, welches die Geschwindigkeit einer physikalischen oder molekularen Umwandlung betrifft, von ebenso allgemeiner und einfacher Natur; hier ist die Geschwindigkeit direkt proportional der Berührungsfläche der reagierenden Bestandteile des heterogenen Systems und der Entfernung des Systems vom Gleichgewichtspunkte[2]). Die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges und das chemische Gleichgewicht in heterogenen Systemen stellen keine Erscheinungen sui generis dar; die Gesetze, welche hierfür gelten, bilden lediglich eine Vereinigung der obigen zwei Gesetze[3]). Die Gesetze des Gleichgewichts haben ihren rationellen Ausdruck und ihre Begründung in den thermodynamischen Untersuchungen von Horstmann und vollständiger in denen von W. Gibbs und van't Hoff gefunden, während die Gesetze der Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen Systemen das Ergebnis von van't Hoffs thermodynamischen Betrachtungen bilden.

In allen den obigen Untersuchungen sind die Erscheinungen der Reaktionsgeschwindigkeit und des chemischen Gleichgewichts Äusserungen jener inneren unvergänglichen und unabtrennbaren Eigenschaften der Materie, welche wir gewöhnlich mit dem Namen „chemische Verwandtschaft“ oder „chemisches Potential“ bezeichnen.

Es ist jedoch bekannt, dass ein System in einen Reaktionszustand versetzt werden kann, und dass neue Systeme und neue Gleichgewichte entstehen können, wenn Energie von einer äusseren Quelle, wie Licht oder Elektrizität, eingeführt wird. Die Wirkung des elektrischen Stromes z. B. auf ein chemisches System wird durch Faradays Gesetz der Elektrolyse bestimmt, während der thermodynamische Zusammenhang zwischen chemischer und elektrischer (und Gravitations-)Energie durch W. Gibbs entwickelt worden ist.

Aufgabe dieser Untersuchung war es, wo möglich die Gesetze aufzufinden, welche die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge und das chemische Gleichgewicht beherrschen, wenn dasselbe durch Einführung von Lichtenergie bedingt ist. Ist die Geschwindigkeit direkt proportional dem Betrage der in der Zeiteinheit eingeführten oder absorbierten Lichtenergie, unabhängig von den reagierenden Mengen oder Konzentrationen, d. h. herrscht hier ein analoges Gesetz wie das von Faraday für die Elektrolyse gefundene, oder ist die Reaktionsgeschwindigkeit irgend eine

[1]) C. L. Berthollet: „Essai de Statique Chemique.“ 1803; Wilhelmy 1850; Harcourt und Esson 1866; Guldberg und Waage 1867; van't Hoff 1878.

[2]) M. Wildermann, Diese Zeitschr. **30**, 341 (1899), und besonders Phil. Mag. Juli 1901, S. 50.

[3]) Siehe diese Zeitschr. loc. cit. S. 363—382.

Funktion der reagierenden Mengen? Welches sind die Gesetze, welche für das chemische Gleichgewicht unter dem Einfluss des Lichtes gelten? Es leuchtet ein, dass, um eine Antwort auf diese Fragen zu geben, es unbedingt nötig war, sorgfältige Versuche anzustellen, welche direkt über die in Frage stehenden Fundamentalpunkte Aufschluss geben, und hieran eine zuverlässige theoretische Betrachtung der gewonnenen Resultate zu knüpfen. Dies ist um so notwendiger, als von den Hunderten von Reaktionen, welche bekanntermassen durch das Licht beeinflusst werden[1]), kaum ein halbes Dutzend für quantitative Bestimmungen geeignet erscheint.

Es stellte sich bald heraus, dass die für die Untersuchung des Gesetzes der chemischen Kinetik auszuwählende Reaktion sehr einfach und so weit als möglich unbeeinflusst durch sekundäre Vorgänge sein musste. Die betreffende Reaktion musste auch durch das Licht allein hervorgerufen werden und bei Entfernung des Lichtes aufhören. Die Reaktion von Bunsen und Roscoe ($H_2 + Cl_2 = 2HCl$) schien diesen Anforderungen zu genügen, doch da keine Volumänderung bei der Reaktion eintritt, könnte auf die Frage, ob die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion der veränderlichen Mengen oder Konzentrationen der sich verbindenden Stoffe sei oder nicht, keine Antwort gegeben werden, wenn nicht der gebildete Chlorwasserstoff ebenso rasch entfernt wird, als er während des Vorganges entstanden ist. Damit würde eine sekundäre Reaktion eintreten, welche den Hauptvorgang komplizieren würde. Aus diesen und ähnlichen Gründen[2]) wurde Davys Reaktion ($CO + Cl_2 = COCl_2$) für die Untersuchung gewählt. Der Vorgang findet nur im Licht statt, die Gase können in trockenem Zustande angewandt werden, und das Volum der gemischten Gase ändert sich, indem zwei Volume der ursprünglichen Mischung ein Volum der Verbindung liefern.

Da scharf getrocknete Gase sich sehr langsam verbinden, so war es klar, dass eine künstliche Lichtquelle verwendet werden musste, welche gleichzeitig von grosser aktinischer Wirkung und geeignet für Konstanthaltung der Lichtstärke während langer Zeiträume zu sein hatte. Auf Vorschlag von Dr. Ludwig Mond entschied ich mich schliesslich für Acetylenlicht, da es reich an wirksamen Strahlen ist, und sein Spektrum dem des Sonnenlichtes sehr ähnelt. Es wurden Vorrichtungen

[1]) Siehe Eder, Handbuch der Photographie.

[2]) Siehe Mellor, Journ. Chem. Soc. 1901, 227, sowie die Arbeit des Verfassers über „Cyklische Gleichgewichte" in dieser Zeitschr. **11**, 407 (1893), wo Resultate ähnlich denen von Mellor (für Cl_2 und HCl) gegebenen für die Fälle Br_2 und HBr, KBr, $CdBr_2$ etc. zu finden sind.

Hosted by Google

ausgesonnen, welche eine Flamme von konstanter Lichtstärke und Zusammensetzung herzustellen gestatteten. Ferner wurden Anordnungen getroffen, um die Lichtstärke mit einer Genauigkeit von 0·1 % zu messen, und geeignete Methoden für die Herstellung von reinem Chlor und Kohlenoxyd aufgesucht. Durch eine vorläufige Untersuchung, die sich über $2^1/_2$ Jahre erstreckte [1]), wurden die Bedingungen festgestellt, unter denen die Versuche nicht nur übereinstimmende, sondern auch genaue Resultate ergeben, d. h. Resultate, die frei von konstanten Fehlern sind. Die allgemeine Versuchsanordnung war folgende:

Reines, trockenes Chlor und Kohlenoxyd wurden im Dunkeln frisch hergestellt und in ein Reaktionsgefäss eingefüllt, das mit einem Manometer verbunden war, um die Änderung des Druckes während der Reaktion anzuzeigen. Das Reaktionsgefäss wurde hinter einem Quarzfenster eines Wasserbades von konstanter Temperatur angebracht und starkem Acetylenlicht ausgesetzt. Das Licht wurde auf konstanter Stärke und rauchfrei erhalten mittels eines besonderen Generators, eines Wageregulators, sowie eines Regulierhahnes, Reinigers und Brenners. Die Lichtstärke wurde mit einem Thermoelement nach Rubens und einem Galvanometer gemessen, und die beobachteten Werte mittels eines Clarkelementes und passender Manganinwiderstände geprüft. Die Druckänderungen im Reaktionsgefäss wurden an der Manometerskala mit einem Kathetometer abgelesen. Nach Anbringung von Korrektionen bezüglich der Temperaturänderungen des Bades, der Änderung des Atmosphärendrucks etc. wurden die Ergebnisse, welche den Betrag der Bildung von Karbonylchlorid aus Chlor und Kohlenoxyd betreffen, einer theoretischen Erörterung unterzogen.

2. Allgemeine Versuchsanordnung.

Herstellung reiner Gase und die Füllung des Reaktionsgefässes.

Eine Töplersche Luftpumpe ist mit einem Arm (1) eines T-Rohres verbunden, eine Fluësspumpe (mit Doppelcylinder) mit dem zweiten (2), während der dritte (3) ein Manometer (4) trägt und mit den übrigen Teilen des Apparates durch das Rohr (5) verbunden ist. Ein Dreiwegehahn setzt entweder (1) oder (2) mit (6) in Verbindung.

Auf der linken Seite der Figur ist der Apparat für die Herstellung reinen Chlors angedeutet. Das Rohr (7), mit Kuprichlorid gefüllt, wurde durch eine kleine Flamme erhitzt; das Chlor strömt durch Rohr (8) mit Phosphorpentoxyd, welches mit dem Reaktionsgefäss verbunden wird, wenn dieses mit Chlor gefüllt werden soll. Vor einer solchen Füllung

[1]) Die Arbeit wurde begonnen im Davy-Faraday-Institut im Jahre 1898.

wurden die Rohre (7) und (8) evakuiert und erhitzt, bis ein Vakuum von 0·01 mm erreicht war. Das zunächst durch Erhitzung des Kuprichlorids erzeugte Chlor wurde entfernt und erst eine weitere Portion für den Versuch verwendet.

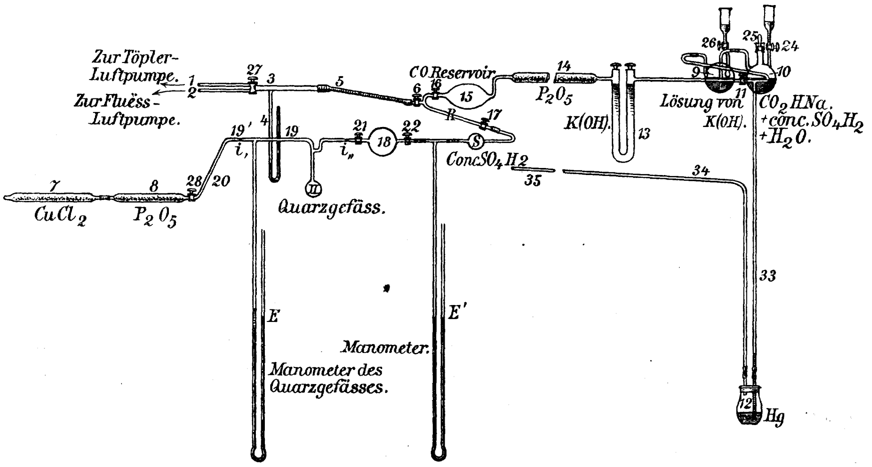


Fig. 1.

Auf der rechten Seite ist der Apparat für Herstellung reinen Kohlenoxyds dargestellt. Das Gefäss (10) enthält Natriumformiat und konzentrierte Schwefelsäure, Gefäss (9) eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd. Wenn der Hahn (11) (mit Quecksilberdichtung) geschlossen ist, steigt das Kohlenoxyd in Blasen durch das Quecksilber in Gefäss (12). Ist der Hahn geöffnet, so strömt es durch das U-Rohr (13), welches Stücke Ätzkali enthält, dann durch das lange Rohr (14) mit Phosphorpentoxyd zum Behälter (15), welcher ziemlich gross gewählt worden war, um die Möglichkeit einer Verunreinigung mit Luft einzuschränken. Dieser Behälter war durch Hähne mit Quecksilberdichtung (16), (17) und (6) abgeschlossen, wobei das Rohrstück (*R*) zwischen diesen Hähnen, mit reinem Kohlenoxyd gefüllt, atmosphärische Luft von dem Behälter fernhalten half. Um das Gas in (15), (14) und (13) rein zu halten, wurden besondere Massregeln getroffen; der Raum zwischen (16), (6) und (17) wurde von Zeit zu Zeit unter Erhitzung evakuiert und aufs neue mit CO aus (15) gefüllt. Vor der Füllung der Kugel (18) mit CO wurde jeder Teil, der dieses Gas enthielt, bis zu gegen 0·01 mm evakuiert, und für jeden Versuch ganz frisch dargestelltes Gas verwendet.

In der Mitte der Figur ist das Reaktionsgefäss (II) gezeichnet, welches zur Aufnahme des $CO-Cl_2$-Gemisches dient. Dasselbe besteht

Hosted by Google

aus einem Glascylinder mit geschliffenen überstehenden Rändern, an welchen zwei parallele Quarzplatten befestigt sind, die eine vorn, die andere hinten. Ein Kapillarrohr (19) verbindet das Manometer E mit dem Reaktionsgefäss, und mit dem Rohr (20), durch welches Chlorgas in das Quarzgefäss gelangen kann. Das letztere ist auch mit der Kugel (18) verbunden; die Hähne (22) und (23) sind mit Quecksilber gedichtet. Die Kugel (18) ist an ein Manometer E' angeschlossen, und wird anfangs mit Kohlenoxyd gefüllt. Der Druck dieses Gases in (18) muss grösser sein als der Druck des Chlors im Quarzgefäss. Unter diesen Bedingungen findet man, dass beim Öffnen des Hahnes (21) nur CO nach (II), nicht aber Chlor aus (II) nach (18) strömt.

Ich lasse jetzt eine eingehendere Beschreibung des Apparates folgen.

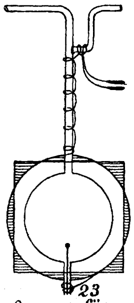


Fig. 2.

Das Reaktionsgefäss (Fig. 2) war ein Glascylinder von 3·65 cm Durchmesser, 3·6 cm lang (Volum = 41·26 ccm), mit 6 mm breiten überstehenden Rändern an jedem Ende. Diese Ränder waren sehr sorgfältig geschliffen, so dass die zwei (ganz glatten) Quarzplatten gut auflagen, und ein ausgezeichnetes Vakuum erhalten werden konnte. Die Platten, mit parallelen Oberflächen von 45 qmm und gegen 2 mm dick, waren senkrecht zur optischen Axe geschnitten und optisch rein. Die vordere Platte drehte die Polarisationsebene nach links, die hintere nach rechts.

Da Chlor auf jeden Kitt, der zur Herstellung eines Vakuums benutzt werden kann, reagiert, so wurden die Quarzplatten auf die Flantschen direkt aufgelegt und geschmolzener luftfreier Crookesscher Kitt (bestehend aus fünf Teilen Bienenwachs und acht Teilen Kolophonium) zur Verbindung der Aussenkanten der Quarzplatten mit den Glasrändern verwendet. Die über die Ränder hervorstehenden Ecken der Platten, sowie die Teile der Glasränder, welche unbedeckt blieben, wurden mit dem Kitt überzogen, wobei das Ganze durch eine kleine Flamme erhitzt und geglättet wurde. Der Kitt wurde dann mit einem Firnis von Pech in Benzin bedeckt, um ihn vor der Einwirkung des Wassers zu schützen; ebenso wurde die Cylinderfläche mit Pech überzogen, so dass das Licht nur durch die Quarzplatten eintreten konnte.

In dem Kapillarrohr (23) an dem Boden des Glascylinders war ein Eisen-Nickel-Thermoelement angebracht, um die Temperatur des Gases im Inneren des Cylinders während der Reaktion zu messen. Zwei sehr dünne Drähte (gegen 0·1 mm Durchmesser) wurden an ihren Enden

Hosted by Google

durch wiederholtes abwechselndes Eintauchen in Salpetersäure und in Wasser noch dünner gemacht (0·05—0·02 mm Durchmesser). Ungefähr auf 1 cm Länge wurden die zwei dünnen Enden zusammengedreht und eine Spur von geschmolzenem Weichlot an die äussersten Enden gebracht. In die Nähe einer Flamme geführt, schmolz das Lot und floss an den verflochtenen Enden herab, wobei es eine sehr dünne Schicht zwischen den Drahtenden bildete; dieselben wurden abgewaschen und bis auf 2 mm abgeschnitten. Die zwei verbundenen Drähte wurden hierauf mit Schellack und einer dünnen Schicht Pech bedeckt. Der Doppeldraht wurde dann durch das sehr enge Kapillarrohr (23) gezogen, das etwa $^1/_2$ mm in den Cylinder hineinragte, und an dem unteren Ende des Kapillarrohres durch eine Spur von Pech, dann Crookesschen Kitt und endlich wieder Pech befestigt. Dieses Thermoelement war gegen Temperaturänderungen sehr empfindlich und verbrauchte doch keine merkliche Menge von Licht bei dessen Durchgang durch das Quarzgefäss. Ein zweites Thermoelement aus Eisen—Nickel wurde aussen am Rohre befestigt (möglichst nahe dem ersten); seine zwei Drähte waren um den Cylinder geschlungen und dann um das Kapillarrohr gewunden. Ein Überzug mit Schellack und dann mit Pechfirnis diente zu ihrem Schutz. Das Thermoelement nahm die Temperatur der Luft oder eines Gases infolge der ausserordentlichen Feinheit der Drähte sehr rasch auf. (Später wurde eine dünnwandige Glaskugel von ähnlichem Volum statt des Quarzgefässes benutzt.)

Die verwendeten Kapillarröhren waren durchweg sehr eng. Das Kapillarrohr E des Manometers war notwendigerweise etwas weiter, so dass das Quecksilber sich leicht bewegen und rasch gleiche Höhen in beiden Schenkeln des U-Rohres einnehmen konnte. In einer Länge von 155·7 cm enthielt ein Manometerrohr 9·476 g Hg = 0·701 ccm. Das Volum des Kapillarrohres oberhalb des Quecksilbers (20—50 cm Höhe während eines Versuches) ist sehr klein (Bruchteile eines $^0/_0$) im Vergleich mit dem Volum des Quarzgefässes (über 40 ccm). Über dem Quecksilber des Manometers befand sich eine etwa 10 cm hohe Schicht von konzentrierter Schwefelsäure, um das Quecksilber vor dem Angriff des Chlors zu schützen. Zugleich befreite die Säure das Rohr von Staubteilchen und ermöglichte so eine leichtere Beweglichkeit des Quecksilbers. Nach dem Einbringen in das Kapillarrohr musste sie im Vakuum erhitzt werden, um Luft und schweflige Säure zu entfernen; nur so liess sich ein hohes Vakuum erzielen, welches längere Zeit erhalten blieb. Bei der Füllung der Kapillarröhren mit Schwefelsäure und Quecksilber wurde der Teil zwischen (22) und (19′), bevor er an die übrigen Teile an-

Hosted by Google

geschmolzen wurde, ziemlich in horizonale Lage gebracht und das offene Manometerrohr mit einem Rohr verbunden, das in ein kleines Becherglas mit Quecksilber und einer Schwefelsäureschicht tauchte. Nachdem der Hahn (22) geschlossen ist, wird das Rohr (19) über das Quecksilber in die konzentrierte Schwefelsäure hineingehalten, bis die Schwefelsäure einige cm in dem Rohre vorgedrungen ist, und dann in das Quecksilber eingetaucht, welches so der Schwefelsäure folgen kann. Wenn die Quecksilbersäule durch Schwefelsäure zerrissen wird, entfernt man die Säule durch Einblasen von Luft in das Gefäss bei (19′), bis der grösste Teil der Säure aus der Kapillare ausgetrieben ist, worauf das Rohr von neuem gefüllt wird. — Das kapillare U-Rohr des Manometers wurde in der üblichen Weise kalibriert. Da konzentrierte Schwefelsäure dem Glase anhaftet, so ist ihre Schicht kürzer, wenn das Quecksilber rasch auf und ab bewegt wird. Während eines Versuches über die Reaktionsgeschwindigkeit findet die Bewegung des Quecksilbers so langsam statt, dass übereinstimmende Resultate erhalten wurden, doch musste sowohl der Meniskus des Quecksilbers wie der der Schwefelsäure abgelesen werden.

Das spezifische Gewicht der Schwefelsäure wurde leicht aus den Höhen der Schwefelsäure und des Quecksilbers in den Manometerschenkeln bei Atmosphärendruck gefunden. Das U-Rohr des Manometers war an einer Glasskala befestigt, die an der Rückseite, um Parallaxenfehler zu vermeiden, versilbert war; die Ablesungen mit dem Kathetometer waren bis auf 0·05 mm genau[1]). Im Laufe der Untersuchung wurde gefunden, dass es nicht möglich war, die Gasmischung im Quarzgefäss mittels Hähne mit Quecksilberdichtung länger als einige Stunden vor Verunreinigung mit Luft zu schützen, sogar dann, wenn an die Hähne sich Kapillarröhren schlossen, welche dieselben reagierenden Gase wie das Quarzgefäss enthielten und mit einem zweiten Quecksilberhahn an jedem Ende versehen waren. Die Rohre des Quarzgefässes wurden aus diesem Grunde an beiden Seiten mittels eines Lötrohres abgeschmolzen, sobald die Füllung stattgefunden hatte. Später wurde das Quarzgefäss ganz aufgegeben, hauptsächlich deshalb, weil es vor der Füllung nicht erhitzt werden konnte; mit der an seine Stelle tretenden Kugel aus reinem, dünnem Glase wurden zuverlässigere Resultate erhalten.

[1]) Der Quecksilbermeniskus in dem kurzen Schenkel blieb immer spiegelblank. Seine Verschiebung kann, wenn das Kapillarrohr in gewöhnlicher Weise kalibriert ist, mit noch grösserer Genauigkeit sogar als 0·05 mm bestimmt werden. Die Ablesung des Quecksilbermeniskus in dem langen Schenkel des Manometers, sowie der oberen Enden der Schwefelsäureschicht in beiden Schenkeln ermöglicht es, die Länge der Schwefelsäuresäulen mit einer noch viel grösseren Genauigkeit als 0·05 mm *Hg* festzustellen, da ja das spezifische Gewicht der Schwefelsäure nur etwa 1·85 beträgt.

Hosted by Google

Füllung des Reaktionsgefässes mit Kohlenoxyd und Chlor.

Nachdem die Stellung der Menisken des Quecksilbers und der Schwefelsäure in beiden Schenkeln des Manometers abgelesen worden war, wurde der Apparat evakuiert und in allen Teilen erhitzt, um die den Glaswänden anhaftende Luft völlig zu entfernen. Da (wegen des Crookesschen Kittes und des Peches) das Quarzgefäss nicht erhitzt werden konnte, fand die gänzliche Beseitigung der Luft in folgender Weise statt. Zunächst wurden die Pumpen durch (1) und (2) mit (6) verbunden, die Hähne (6), (1), (22), (21) und (28) geöffnet, die Hähne (16) und (11) geschlossen, worauf die Rohre und Gefässe (7), (8), (*E*), (*II*), (18), (*E'*), (*S*), (*R*), (9), (3), (2), (1) und (4) anfangs mit der Fluësspumpe, dann mit der Töplerschen evakuiert und (mit Ausnahme von (*II*)) erhitzt wurden. Dabei wurde auch die konzentrierte Schwefelsäure in (*S*) und über dem Quecksilber in (*E*) mit erhitzt, bis kein Gas mehr abgegeben wurde. Nachdem ein hohes Vakuum erzeugt war, wurden (6) und (28) geschlossen, (*S*), (18) und (*II*) mit Kohlenoxyd aus dem Behälter (15) bis zu einem Druck von gegen 10 cm gefüllt und wieder (unter Schluss von (16) und (28)) evakuiert, hierauf von neuem gefüllt und dieselben Operationen einige Male wiederholt. Auch im Falle der Glaskugel, die erhitzt werden konnte und darum bessere Ergebnisse lieferte als das Quarzgefäss, wurde das nach dem ersten Evakuieren eingefüllte Kohlenoxyd nochmals unter Erzeugung eines Vakuums von etwa 0·01 mm entfernt. Die Hähne (16), (17) und (21) wurden dann geschlossen und Chlorgas in (7) bis zu einem Druck von 10 cm im Reaktionsgefäss entwickelt. Der Hahn (6) wurde nun mit der Pumpe *M* (Fig. 3) verbunden und (*M*) und (*R*) erhitzt und evakuiert, mit etwas Kohlenoxyd aus (15) wiederholt gefüllt und wieder evakuiert; dann wurden (17) und (21) geöffnet und das Chlor entfernt. Nun fand die definitive Füllung der Gefässe mit reinen frisch bereiteten Gasen statt. (17) und (16), (21) und (28) wurden zugedreht, (6) mit den Pumpen verbunden, das Rohr (*R*) zwischen (6), (17), (16) evakuiert, (16) und (17) geöffnet, und das CO aus allen Gefässen (13), (14), (15), (*R*), (*S*), (*E'*), (18) ganz entfernt. Ebenso wurde das Kohlenoxyd aus (9) und (10) möglichst entfernt, einmal durch Öffnung von (11), sodann durch Erzeugung frischen Kohlenoxyds, das durch (12) seinen Ausweg fand. Die Gefässe (15), (*S*) und (18) wurden endlich wiederholt mit frischem Kohlenoxyd von (10) bis auf Atmosphärendruck oder mehr gefüllt; das Gas war im Dunkeln, nur mit einer Flamme in einiger Entfernung, hergestellt. Die Menge des Kohlenoxyds in (18) lässt sich aus dem Volum des Behälters und dem Druck in dem damit

verbundenen Manometer E' berechnen. Dann wurde der Hahn (17) zugedreht und das Reaktionsgefäss völlig vom Licht abgeschlossen. Jetzt wurde der Hahn (28) geöffnet, und 1—2 cm des Rohres (7) langsam und vorsichtig (im Dunkeln) erhitzt; das entwickelte Chlor strömte langsam in das leere Reaktionsgefäss. Am Manometer lässt sich der Druck des eingeführten Gases ablesen; sobald eine genügende (nur geringe) Quantität Chlor in das Gefäss eingeströmt ist, wird die Flamme vom Rohr (7) entfernt und damit die Chlorentwickelung beendigt. Hierauf wurde das Kapillarrohr sofort mit einem kleinen Lötrohr bei (i'), wo es vorher ausgezogen worden war, zugeschmolzen. Nach Abkühlung der erhitzten Teile wurde die Stellung der Menisken des Quecksilbers und der konzentrierten Schwefelsäure in beiden Schenkeln des Manometers bei schwachem Licht abgelesen, ebenso die Zimmertemperatur und der Barometerdruck. Dann wurde das Manometer (E') wieder abgelesen, der Hahn (22) geschlossen, der Hahn (21) geöffnet und das Kohlenoxyd, das in (18) unter höherem Drucke stand als das Chlor in dem Reaktionsgefäss, strömte langsam durch die (bei i'' ausgezogene) Kapillare in das Quarzgefäss, wobei die Schwefelsäuresäule über dem Quecksilber die ganze Zeit lang genug gehalten wurde; und wenn das Quecksilber im Manometer (E) sich nicht mehr bewegte, wurde der Hahn (21) geschlossen und das Kapillarrohr bei (i'') zugeschmolzen. Hierauf liess ich das Gefäss sich abkühlen und bestimmte wieder Temperatur und Druck.

Aus der Änderung der Höhe der Quecksilbersäule liess sich die Menge des Kohlenoxyds bestimmen, das in das Reaktionsgefäss übergeführt worden war. Das Volum von (18) ist unwesentlich, wenn es nur genügend gross ist, um die verlangte Menge Kohlenoxyd nach (*II*) abgeben zu können. Die Kugel (18) wurde dann vom Apparat losgelöst, das Ende mit dem Hahn (21) in ein Becherglas mit einer Jodkaliumlösung getaucht und der Hahn geöffnet. Es zeigte sich, dass bei der obigen Anordnung, d. h. mit einem dünnen, bei (i'') ausgezogenen Kapillarrohr und mit einem Überdruck von Kohlenoxyd in (18) nicht eine Spur von Jod (Chlor) in (18) nachgewiesen werden konnte, sogar mit einem so empfindlichen Reagens wie frisch hergestellte Stärkelösung. Wurde der Hahn (21) absichtlich eine halbe Stunde offen gelassen, so fanden sich doch nur geringe Spuren von Chlor in der Kugel (18). Daraus geht hervor, dass die Diffusion des schweren Chlorgases durch eine sehr enge Kapillare nach dem Gefäss mit Kohlenoxyd, obgleich dieses ein Vakuum für Chlor darstellt[1]), ausserordentlich langsam er-

[1]) In dieser Arbeit war die Geschwindigkeit der Verbindung von Chlor und Kohlenoxyd als eine Funktion der reagierenden Mengen zu untersuchen. Ein hori-

Hosted by Google

folgt. Aus diesem Grunde durfte die Methode der Füllung nicht umgekehrt werden, d. h. nicht erst Kohlenoxyd und dann Chlor in (*II*) eingeführt werden; auch konnte ich nicht die zwei Gase in den zwei Gefässen durch Öffnung des Hahnes (21) gleichförmig mischen, wenn auch das Kapillarrohr weit gewählt wurde: eine Methode, die in vielen ähnlichen Fällen Dienste geleistet hat, die aber in diesem Falle, wie gefunden wurde, unbrauchbar war.

Entfernung des Chlors aus den Röhren (7) und (8) und aus dem Quarzgefäss.

Bevor wir zu der Beschreibung der Darstellung reiner Gase (*CO* und *Cl*) übergehen, sei mit einigen Worten angegeben, wie Chlor aus den Gefässen völlig entfernt werden kann, wenn ein neuer Versuch gemacht werden soll. Die Entfernung des Kohlenoxyds ist eine einfache Sache — mittels der Töplerschen Luftpumpe, jedoch Chlor kann nicht auf diesem Wege beseitigt werden, da auch geringe Mengen sofort das Quecksilber der Pumpe angreifen. Alle Versuche, die Luftpumpe durch Zwischenschaltung von Röhren mit gefälltem Kupfer oder Quecksilber behufs Absorption des durchstreichenden Chlors zu schützen, schlugen fehl. Der Zweck wurde jedoch in folgender Weise erreicht: Das Gefäss (*M*) wurde durch (30) mit den Chlorröhren verbunden, hierauf erhitzt und eva-

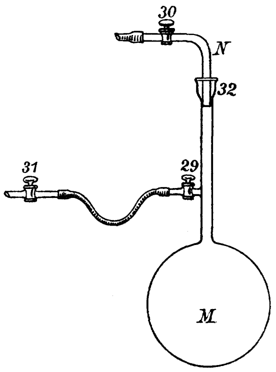


Fig. 3.

zontales Wasserstandsrohr, wie es von Bunsen und Roscoe angewandt wurde, liess sich nicht gebrauchen, da sehr grosse Änderungen der Konzentrationen der reagierenden Gase (gegen 70—80%) in Betracht kamen. So musste ein Quecksilbermanometer benutzt werden. Da Chlor Quecksilber angreift, wurde, um diese Untersuchung möglich zu machen, aus der äusserst langsamen Diffusion des Chlors, die in konzentrierter Schwefelsäure noch geringer ist als in dem Kapillarrohr nach dem Gefäss mit Kohlenoxyd, Nutzen gezogen. Wenn die Schwefelsäuresäule über dem Quecksilber in dem Manometer lang genug (10 cm) ist, und wenn dafür gesorgt wird, dass die Füllung des Quarzgefässes mit Chlor oder Kohlenoxyd sehr langsam erfolgt, so dass die konzentrierte Säure nicht an den Kapillarwänden haften bleibt, sondern Zeit genug hat herabzurinnen, so greift das trockene Chlor das Quecksilber in Tagen, ja sogar Wochen nicht merklich an. Einige Male, nach längerer Dauer, fanden wir, dass der Quecksilbermeniskus ein wenig trübe geworden war, ohne dass er jedoch seine Form verloren hätte, und ohne dass das Quecksilber seine Beweglichkeit eingebüsst hätte, und die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigt worden wäre.

Hosted by Google

kuiert, indem das Ende bei (31) mit (5) verbunden wurde. Die Hähne (29) und (31) wurden hierauf geschlossen und (30) geöffnet, wobei ein grosser Teil des Chlors nach (*M*) überging. Dann wurde (30) wieder geschlossen und der Kautschukschlauch bei (31) entfernt; hierauf (29) geöffnet, so dass Luft einströmen konnte, und (*M*) an dem Schliffe (32), wo ein gut geschliffenes Rohr (*N*) in den Hals von (*M*) genau passt, von dem Apparat abgetrennt. Dann wurde das Chlor durch einen Luftstrom aus (*M*) entfernt, (*M*) wieder angeschlossen und evakuiert. So wurde das Chlor abwechselnd abgesaugt und ausgeblasen, bis ein ziemlich hohes Vakuum in allen Teilen herrschte. Endlich liess ich in die Röhren Luft einströmen und evakuierte das Ganze direkt mit der Fluësspumpe, worauf zuletzt mit der Töplerschen Luftpumpe in gewöhnlicher Weise ein hohes Vakuum erzeugt wurde. Jetzt konnte von neuem Chlor in (7) entwickelt werden.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass der einzige völlig zuverlässige Weg, Gase frei von jedweder Verunreinigung mit Luft zu erhalten, darin besteht, dass vor jedem Versuch Chlor und Kohlenoxyd (obgleich beide Gase anscheinend völlig rein waren) aus den erhitzten Gefässen so vollständig wie möglich entfernt und die frisch dargestellten Gase sofort in dem Quarzgefäss (bezw. der Glaskugel an seiner Stelle) abgeschlossen wurden.

Herstellung reiner Gase.

A. Chlor. (Siehe (7) und (8) in Fig. 1.) Um Chlorgas frei von jeder Beimischung von Luft und Wasserdampf zu erhalten, die sich in der Gasmischung höchst nachteilig bemerkbar machen, und um auch andere Gase fernzuhalten, konnten die gebräuchlichen Methoden nicht angewandt werden. Es wurde darum entweder aus Platinchlorid oder Kuprichlorid dargestellt. Kuprichlorid (von Dr. Ludwig Mond vorgeschlagen) hat grosse Vorzüge gegenüber Platinchlorid; es ist viel billiger, kann leichter von Wasser befreit werden, und es ist keine Gefahr vorhanden, dass Sauerstoff oder Wasserstoff aus der Luft von dem Rückstand absorbiert wird, wie im Falle des Platins. Ausserdem können eingeschlossene Gase vom Platin nicht anders völlig entfernt werden als durch Evakuierung bei einer Temperatur, die höher ist als die, bei welcher Platinchlorid Chlor abzugeben beginnt. Kuprichlorid „purissimum" enthält immer Chlorwasserstoff, der, wie wir fanden, nicht völlig entfernt werden kann. Daher wurde Kuprichlorid aus gefälltem Kupfer und Chlor hergestellt, wobei alle Vorsichtsmassregeln getroffen wurden, Versuchsbedingungen auszuschliessen, die eine Verunreinigung des Pro-

duktes mit Chlorwasserstoff zur Folge haben konnten. Fein verteiltes Kupfer, aus einer Lösung von Kupfersulfat durch Zink niedergeschlagen, wurde in ein langes, an beiden Enden ausgezogenes Verbrennungsrohr gebracht. Ein Strom von gewaschenem und getrocknetem Wasserstoff wurde über das zu voller Rotglut erhitzte Kupfer mehrere Stunden lang geleitet, um Teilchen von Oxyd zu reduzieren. Das Rohr wurde dann an einem Ende geschlossen, evakuiert und mit Luft gefüllt, hierauf wieder evakuiert und erhitzt, so dass der Wasserstoff völlig entfernt war. Das geschlossene Ende wurde dann geöffnet und ein Strom von Chlor, aus Mangandioxyd (befreit von Karbonat) und konzentrierter Salzsäure hergestellt, über das reduzierte Kupfer geleitet, nachdem er zuvor zwei Waschflaschen mit Wasser und zwei Flaschen mit konzentrierter Schwefelsäure passiert hatte.

Chlor verbindet sich mit Kupfer in der Kälte, jedoch bei Fortschritt der Reaktion erhitzt sich das Kupfer und das Rohr von dem einen Ende zum anderen. Die entwickelte Wärme ist gewöhnlich so gross, dass das gebildete Kuprochlorid zu einem Kuchen schmilzt. Wenn der Inhalt des Rohres grün geworden ist, wird das Rohr zerbrochen, die Mischung von Kuprochlorid und Kuprichlorid gepulvert und in ein an beiden Enden ausgezogenes Rohr von Jenaer Glas gebracht. Dieses Rohr wird nun in seiner ganzen Länge auf 250—300° erhitzt und Chlorgas lange Zeit übergeleitet; von Zeit zu Zeit schüttelt man das Rohr, um die Absorption des Chlors zu fördern. Die ganze Masse wird dann in einem Strom von trockenem Chlor gekühlt. Aus der Gewichtszunahme des Rohres und dem Gewicht des verwendeten Kupfers kann der Betrag des gebildeten Kuprichlorids berechnet, und, wenn nötig, die Überleitung von Chlor wiederholt werden. Es ist aber nicht notwendig, dass die ganze Masse in Kuprichlorid umgewandelt ist. Dann wird ein Luftstrom durch das Rohr geführt, um das Chlor zu vertreiben, und das eine Ende des Rohres verschlossen.

Damit ist das Rohr (7) mit Kuprichlorid und Kuprochlorid für den Gebrauch fertig; es wird in einen Verbrennungsofen gesetzt und das offene Ende durch ein Stück dickwandigen Gummischlauch mit Rohr (8) verbunden, endlich der Gummischlauch mit Crookesschem Kitt bedeckt[1]). Ehe das Chlor für den Versuch hergestellt wurde, wurde Rohr (8)

[1]) Es zeigte sich, dass kein Rohr aus weichem Glas benutzt werden konnte, da der äussere Atmosphärendruck das Glas an den erhitzten Stellen eindrückte. Darum musste ein Rohr aus hartem Glase genommen werden. Dieses aber kann bekanntlich nicht mit weichem Glase (aus welchem die anschliessenden Teile mit Kapillarrohr notwendig bestanden) verschmolzen werden. Da andererseits Luft (Sauer-

Hosted by Google

mit (20) mittels des Lötrohres verschmolzen und erhitzt und evakuiert, bis der Druck auf 0·01 mm herabgesetzt war. Auf diese Weise wurde die Luft aus allen Teilen und aus dem Kuprichlorid entfernt. Hierauf wurde der Hahn, der den Apparat mit der Quecksilberluftpumpe verband, geschlossen und 1—2 cm des Rohres (7) allmählich nahe zur Rotglut erhitzt. Wenn das Manometer zeigte, dass der Druck des Chlors gegen 10 cm betrug, wurde die Erhitzung von (7) und damit die Entwickelung von Chlor eingestellt. Nach Entfernung des Chlors durch den luftleeren Ballon (Fig. 3) wurde frisches Chlor bereitet, und die ganze Operation wiederholt, um die letzten Spuren von Luft zu entfernen, worauf die endgültige Füllung von (II) erfolgte.

B. Herstellung von reinem Kohlenoxyd (siehe (9), (10), (13), (14) und (15) in Fig. 1). Das Kohlenoxyd wurde aus Natriumformiat (35 g) und einer Mischung von konzentrierter Schwefelsäure (200 g) und Wasser (100 g) hergestellt (diese Verhältnisse wurden von Lord Rayleigh angegeben). Bei der Erhitzung bildet sich *CO*, bei der Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur hört diese Entwickelung auf, so dass dieselbe Lösung wiederholt für die Herstellung von Kohlenoxyd benutzt werden kann.

---

stoff) und Wasserdampf gerade die Gase sind, welche das Gasgemisch am stärksten beeinflussen, so war eine Erhitzung des Kuprichlorids im Vakuum nicht zu umgehen. Glücklicherweise ist der für einen Versuch erforderliche Betrag von Chlor ausserordentlich gering, nur gegen $^1/_{200}$ g-Mol von Kuprichlorid brauchte für einen Versuch erhitzt zu werden, und da die Füllung des Quarzgefässes mit Chlor- und Kohlenoxyd (aus den oben angeführten Gründen) langsam geschehen musste, und da Kuprichlorid sich bei einer verhältnismässig niedrigen Temperatur zersetzt, brauchten nur 1—2 cm des Rohres langsam und vorsichtig mit einer verhältnismässig kleinen Flamme erhitzt zu werden. Das Rohr (7) wurde an dem geschlossenen Ende, das von (8) weiter abliegt, erhitzt; die ausgezogenen Teile von (7) und (8) stiessen dicht zusammen. Unter diesen Umständen bleibt diese Berührungsstelle völlig kühl, da die Erhitzung 30—40 cm davon entfernt stattfindet; auch trifft das Chlor mit dem Gummischlauchstück an der Berührungsstelle nur etwa 10 Minuten lang zusammen. Unter diesen Umständen konnte keine Spur einer Einwirkung von Chlor auf den Kautschuk beim Durchschneiden desselben (oder bei chemischer Analyse) beobachtet werden. Die chemische Analyse kann allerdings über so geringe Verunreinigungen wie die hier möglichen kaum Aufschluss geben. Es bleibt jedoch, wenn keine chemische oder physikalische Methode mehr ausreicht, ein sichereres Erkennungszeichen für Unreinheiten: die Abweichungen von regelmässigen Kurven und Geschwindigkeitskonstanten. Diese Analyse zeigte, dass entweder das Chlor absolut rein war, oder dass die Verunreinigungen einen so geringen Betrag ausmachten und von solcher Art waren, dass sie die in Untersuchung stehenden Erscheinungen nicht beeinträchtigten.

Hosted by Google

Die Herstellung fand in der Weise statt, dass weder die Gefässe, noch die gebrauchten Flüssigkeiten eine Spur von Luft enthielten. Das Natriumformiat wurde in (10) durch ein angesetztes Glasrohr eingeführt, welches oben einen gut eingeschliffenen Stopfen besass, so dass (wenn der Schliff mit Vaseline bestrichen war) für längere Zeit ein vollständiger Luftabschluss bestand, falls das Kohlenoxyd in (10) unter dem Druck einer Atmosphäre stand. Die Gefässe (9) und (10), ferner das U-Rohr (13), das Stücke von Ätzkali enthielt, das lange und weite Rohr (14) mit Phosphorpentoxyd, der Kohlenoxydbehälter (15) und das Rohr (*R*) zwischen (16), (6) und (17), das den Zweck hatte, das Kohlenoxyd in (15) von jeder Verunreinigung mit Luft zu schützen, wurden erhitzt und vollständig evakuiert. Während dieser Operation waren die Hähne (11) und (16) offen, die Hähne (24), (26) und (17) geschlossen. Zunächst musste die Luft aus den Durchbohrungen der Hähne (24) und (26) beseitigt werden. Dies geschah in folgender Weise. Nachdem (9), (10), (13), (14), (15) etc. stark evakuiert waren, wurde ein Kapillarrohr (*t*) mit dem Hahne (*T*) an dem einen Ende, und mit einem Stück Gummischlauch an dem anderen (ausgezogenen) Ende dicht in das Trichterrohr von (10) gepresst (siehe Figur 4). (*T*) wurde zugedreht, (24) geöffnet; nachher wurde ebenso mit (26) verfahren. Da das Volum der Durchbohrungen der Hähne (24) und (26) und der Raum darüber nur etwa 0·3 ccm beträgt, das Volum der Gefässe dagegen 1500 ccm, so herrscht dann in denselben nur ein Druck von 0·15 mm. Die Hähne (24), bezw. (26) wurden dann geschlossen und (*T*) geöffnet, um die Wegnahme von (*t*) zu ermöglichen. Über die Hähne (24) und (26) wurde ein wenig Wasser geschichtet; dann wurden (9), (10), (13), (14) und (15) wieder stark evakuiert, und es ist ersichtlich, dass die noch in den Durchbohrungen von (24) und (26) enthaltene Luft (unter einem Druck von 0·15 mm bei einem Volum von etwa 0·02 ccm), die beim Öffnen des Hahns (wobei Flüssigkeit nachtrat) in (9), bezw. (10) eindrang, hier lediglich eine Verunreinigung mit einem Druck von $\frac{0{\cdot}15 . 0{\cdot}02}{1500}$ mm verursachte. Nun wurden die Hähne (16), (6), (17) und (11) geschlossen

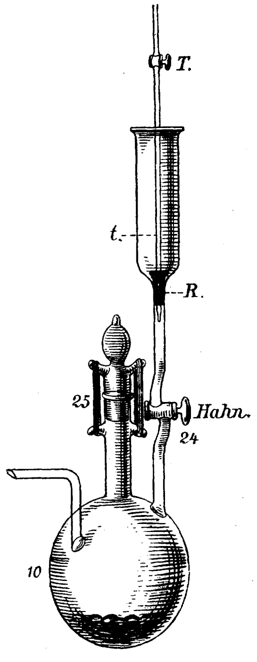


Fig. 4.

und eine konzentrierte wässerige Lösung von Ätzkali, vorher in einer evakuierten Flasche gekocht, und luftfrei gemacht, aus der Flasche in den Trichter bei (26) eingegossen. Eine kleine Menge der Kalilauge wurde durch den Hahn (26) nach (9) gelassen, doch nicht so viel, dass das Verbindungsrohr zwischen (9) und (10) erreicht worden wäre, damit die Lösung nicht durch ihren Dampfdruck nach (10) hinüber gepresst würde. In den Trichter bei (24) wurde eine Mischung von zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil ausgekochtem Wasser, die vorher im Vakuum gekocht und von Luft und CO_2 völlig befreit worden war, rasch eingefüllt. Gegen 250 ccm dieser Lösung wurden geschwind nach (10) einfliessen gelassen und ein Brenner darunter gestellt; dann wurde mehr Kalilauge in (9) eingeführt, bis das Rohr (32) etwa 2 cm tief darin stand, während zugleich (10) mit ringsum bewegter Flamme rasch erhitzt wurde. Auf diese Weise wird ein Zurücksteigen der alkalischen Lösung durch das Verbindungsrohr aus (9) nach (10) verhütet, und wenn doch eine Spur dahin gelangen sollte, so wird sie neutralisiert, ohne die Resultate irgendwie zu beeinflussen. Das Gefäss (10) muss an allen Seiten erhitzt werden, um „Stossen“ zu vermeiden. Der Hahn (11) wird während der Entwickelung von Kohlenoxyd abgedreht, um das Destillieren von Wasser nach den Röhren (13) und (14), die festes Ätzkali und Phosphorpentoxyd enthalten, zu verhüten. Das Kohlenoxyd giebt beim Passieren der Ätzkalilösung in (9) etwaige Spuren von Kohlensäure oder schwefliger Säure ab und presst das Quecksilber in (33) abwärts, bis es durch den Quecksilberverschluss in (12) und das Rohr (34) an die freie Luft gelangt. Das Kohlenoxyd wird dann am Ende (35) abgesaugt, bis der Druck in (9) und (10) etwa 150 mm beträgt; die noch weiter gebildete Gasmenge drückt das Quecksilber in (33) abermals herab, bis es durch (12) entweicht. Indem wir diese Operation einige Male wiederholen, vertreiben wir die letzten Luftspuren aus den Gefässen und Flüssigkeiten. Dann werden (13), (14), (15), (S) und (18) mit Kohlenoxyd gefüllt. Hahn (11) ist dabei nur teilweise geöffnet, so dass das Kohlenoxyd nicht stürmisch durch die Kalilauge hindurchgeht und nur langsam die konzentrierte Schwefelsäure in dem schräg geneigten Gefäss (S) passiert. Nach sehr kurzer Zeit, wenn das Quecksilber in (33) etwa 10 cm gestiegen ist, wird Hahn (11) wieder geschlossen. Dies geschieht, weil die Bildung von Kohlenoxyd um so rascher und regelmässiger stattfindet, je höher der Druck desselben wächst. Wenn das neu gebildete Kohlenoxyd wieder durch das Quecksilber in (12) hindurchstreicht, wird der Hahn (11) von neuem geöffnet und geschlossen wie zuvor; dies wird wiederholt, bis der Druck des

Hosted by Google

Kohlenoxyds überall ein wenig über eine Atmosphäre gestiegen ist, d. h. die Quecksilbersäule in (33) nicht mehr steigt, wenn der Hahn (11) geöffnet wird, sondern das Gas durch den Quecksilberverschluss in (12) zu entweichen fortfährt; wird ein höherer Druck gewünscht, so schliesst man das Rohr bei (35). Die Hähne (11) und (16) werden nun geschlossen, während (bei offenem (35)) das weiter gebildete Kohlenoxyd an die Luft entweicht. Nach der Entfernung des Brenners wird (10) rasch und gleichmässig an allen Seiten mit einem feuchten Tuche gekühlt, bis die Bildung und der Durchgang des Kohlenoxyds durch die Ätzkalilösung aufhört. Auch das Rohr (4) wird in derselben Zeit mit Kohlenoxyd gefüllt, um das Gas in (15) vor Verunreinigung mit Luft zu schützen. Die verschiedenen Glasrohre der einzelnen Teile des Apparates, mit Ausnahme von (9) und (10), die oft entfernt werden mussten, sind direkt aneinander mit dem Handlötrohr angeschmolzen, ohne jede Verbindung durch Gummischlauch, und alle Hähne sind mit Quecksilber gedichtet.

In den Trichtern von (9) und (10) bleibt immer eine genügende Menge von Alkalilösung, bezw. Schwefelsäure, und die Hähne (24), (26), sowie der Stopfen (25) müssen so gut geschliffen sein, dass selbst nach vielen Wochen die Transparenz (durch die Vaseline) bestehen bleibt. Durch alle diese Massregeln wurde es möglich, für jeden Versuch ein reines, frisches Gas zu erhalten. Kohlenoxyd, welches auch nur kurze Zeit in den Röhren und Gefässen verweilt hatte, wurde nicht angewandt. Wenn ein Versuch ausgeführt worden war, wurden zunächst *R*, *S*, (18), *E*, (15), (14), (13) etc. evakuiert und erhitzt, und frisch dargestelltes Kohlenoxyd wurde direkt nach (18) geleitet, indem es langsam durch die konzentrierte Schwefelsäure in (*S*) strömte, wie beschrieben. Dann wurde der Hahn (22) geschlossen, (21) geöffnet und darauf das Kapillarrohr (19) bei *i* sofort mit dem Handlötrohr abgeschmolzen.

Beschaffung einer Acetylenflamme von konstanter Intensität (etwa 250 Kerzen).

Generator (Vorrichtung für konstanten Druck). Die Acetylengeneratoren haben trotz mancher Vorteile gegenüber gewöhnlichen Gasometern doch auch verschiedene Nachteile. Erstens mischt sich immer, wenn ein neuer Karbidbehälter gebraucht wird, eine neue Menge Luft mit dem Gase, und obgleich das Volum des Behälters im Vergleich mit dem des Acetylengases im Gasometer nur gering ist, so können doch unzweifelhaft hierdurch Fehler hervorgerufen werden, und es müssen besondere Vorkehrungen getroffen werden, um den ersten

Hosted by Google

Teil des gebildeten Acetylens zu entfernen und die Zusammensetzung des Gases während der Versuche möglichst konstant zu halten. Zweitens verändert sich der Druck des Gases, das von einem solchen Generator stammt, sehr beträchtlich im Vergleich mit dem von grossen Gasometern gelieferten. Der von uns angewandte Generator war ein sogenannter „Incanto" von Thorn und Hoddle[1]) mit Druckänderungen des Gases von $10\,^0/_0$. Diese Änderung rührte von dem Zuge der Kugeln

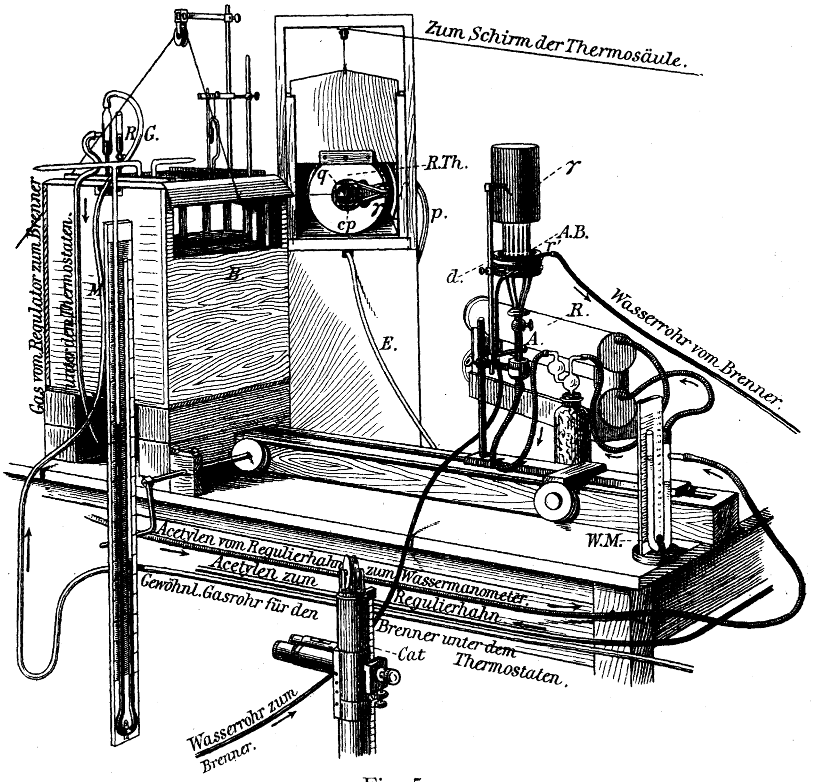


Fig. 5.

Skizze vom Acetylenbrenner, Reiniger, Thermosäule, Reaktionsgefäss u. s. w. *A.B.* **Acetylenbrenner,** *R.* **Reiniger.** *R.Th.* **Rubens-Thermosäule,** *B.* **Bad,** *R.G.* **Reaktionsgefäss,** *M.* **Quecksilbermanometer des Reaktionsgefässes,** *Cat.* **Cathetometer,** *W.M.* **Wassermanometer.**

an der Kette des Generators her und liess sich durch eine zweckentsprechende Modifikation auf $1^1/_2\,^0/_0$ herabsetzen (siehe Fig. 6). Die Axe X, um welche die Kugel $L(L')$ rotiert, wurde gefeilt, bis die Kugel leicht beweglich geworden war; ebenso wurde β, wodurch die Kugeln Führung erhalten, sowie die Stange von (L) bis (α) gefeilt und ver-

[1]) Die Beschreibung findet sich in den Patentschriften (England und Deutschland).

klammert, um der Kugel eine völlig freie Beweglichkeit auf- und abwärts, aber ohne seitliche Ausweichung zu geben. Um die Stange wurden dann in möglichster Nähe der Kugeln Bleiplatten *s* befestigt und das Gewicht sorgfältig abgeglichen, so dass ein kleines Zugabegewicht von 10—15 g in der Nähe der Kugeln dieselben sofort abwärts zog und das Ventil öffnete, während die Wegnahme dieses Gewichtes die Kugeln in die alte Stellung brachte und das Ventil schloss. Der abgeänderte Generator giebt, ohne einen Wageregulator, für Höhen der Reservoirglocke zwischen 16·5 cm und 5 cm (das sind die Grenzen innerhalb deren die Glocke des Gasometers sich während der Bildung und der Abgabe von Gas hauptsächlich auf-, bezw. abwärts bewegt) eine Änderung von nur 1·5 mm für 100 mm, also $1^1/_2$ %. Diese Druckschwankung wurde noch weiter durch den Wageregulator herabgesetzt.

Es zeigte sich, dass für einen Brenner von solcher Leuchtkraft, als sie gewünscht wurde (gegen 12.20 = 240 Kerzen), ein Druck von gegen 100 mm (anstatt der gebräuchlichen von 50) nötig ist. Darum wurde die obere Kammer des Gasometers ziemlich vollständig mit Wasser gefüllt, so dass nur ein kleiner Raum für die Ausdehnung des Wassers verfügbar blieb (im Winter musste durch Freilassung eines grösseren Raumes oder Anwendung einer Salzlösung dafür gesorgt werden, dass das Wasser — an freier Luft — nicht gefror). Der Gasgenerator wurde auf dem Dache des Laboratoriums aufgestellt; ein Bleirohr führte nach dem Arbeitsraum, zuerst zu dem Wageregulator, dann zu dem Regulierhahn und von da zu dem Wassermanometer *M* und zum Reiniger; hier passierte das Gas zunächst die Reinigungsmasse des unteren Cylinders, dann die des oberen, von wo es nach dem Brenner strömte.

Der Regulierhahn zur Beseitigung verschiedener Fehlerquellen war von gewöhnlicher Form. Ein Hahn musste immer ganz offen sein, wenn das Acetylen während der Versuche verbraucht wurde. Durch Drehen eines zweiten Hahnes wurde die in der Zeiteinheit durchströmende Gasmenge reguliert, die Einstellung wurde durch einen Zeiger an einer festen Skala von 90 Grad angegeben. Der Zweck dieses Hahnes war, den Zufluss des Gases zum Brenner zu regeln, so dass die Lichtstärke der Acetylenflamme unter veränderlichen Bedingungen immer dieselbe blieb. Eine Reihe von Umständen beeinflusst diese Lichtstärke und nötigt zur Anbringung eines Regulierhahnes, so die Veränderung des Durchmessers der Ausströmungsrohre in den Enden des Brenners oder die Schwankungen des Luftdruckes, welche, obgleich

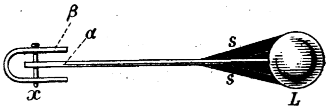


Fig. 6.

an einem und demselben Tage kaum über 1—2 mm steigend, sich doch in einem längeren Zeitraum recht fühlbar machen, ferner als eine unregelmässige zeitweilige Fehlerquelle die Beimengung von Luft, wenn ein neuer Behälter im Generator genommen wird. Um diesen Übelstand an der Wurzel zu fassen, wurde bei der Einführung eines neuen Behälters der Hahn, welcher zur Versorgung desselben mit Wasser dient, geöffnet, und der Querriegel, der eine Metallplatte an den Gummiring presst, um die Öffnung, durch welche der Behälter in den Generator eingeführt wird, zu schliessen, etwas gelockert. In den Behälter trat Wasser ein, der Hahn wurde geschlossen, und das Acetylen mit der beigemengten Luft konnte zwischen der Metallplatte und dem Gummiring entweichen. Dies wurde zwei- oder dreimal wiederholt und so die Luft aus den Karbidbehältern vertrieben, so dass, wenn der Querriegel angedrückt und der Hahn geöffnet wurde, der Behälter das gleiche Gas lieferte wie der vorherige. Durch diese Massregeln wird die genannte Fehlerquelle beseitigt, zumal da der Gasometer, die Leitungsrohre, der Wageregulator, der Reiniger und Brenner eine grosse Menge reinen Acetylens enthalten, wie man aus der beobachteten Lichtstärke ersehen kann, die durch die Ablenkung eines Galvanometers gemessen wird. Dennoch zeigten sich noch Schwankungen, die mehrere Male durch Verwendung des Regulierhahnes beseitigt werden mussten. Eine andere mögliche Fehlerquelle war die Änderung in der Zusammensetzung des Gases infolge etwaiger Verschiedenheiten des angewandten Karbids. Die nötigen Regulierungen wurden nach Anweisung des Galvanometers vorgenommen.

Wassermanometer (s. Fig. 5, *W. M.*). Da es notwendig war, mit einem Druck von etwa 100 mm bei geschlossenem Brennerhahn und von ungefähr 65 mm bei offenem Hahn zu arbeiten, so zeigte eine Höhenänderung von 0·1 mm in der oberen und der unteren Seite des Wassermanometers eine Druckschwankung von 0·2 mm auf 25 mm = 0·8 % an. Der Hauptzweck dieses Teiles war, rasch zu zeigen, ob der ganze Gaslieferungsapparat in guter Ordnung war.

Der Acetylenbrenner (s. Fig. 5, *A. B.*). Alle Bemühungen, ein Licht von grösserer Kerzenstärke zu erhalten, welches konstante Intensität und Zusammensetzung behielte, sind meines Wissens bisher erfolglos gewesen. Wir haben wohl Normalkerzen von 1 oder 10 Kerzenstärke, aber nicht solche von 200 oder 1000, da das elektrische Bogenlicht sowohl in Stärke als Zusammensetzung stark variiert. Es handelte sich darum, ein Licht zu bekommen, welches bei einer Stärke von — sagen wir — 200 oder 500 Kerzen oder irgend einer anderen gewünschten Intensität in seiner Leuchtkraft und Zusammensetzung längere Zeit kon-

Hosted by Google

stant bliebe, und welches zu beliebiger Zeit leicht mit grosser Genauigkeit eingestellt werden und in den Laboratoriumsgebrauch übergehen könnte. Bei den käuflichen Brennern, die versuchsweise angewandt wurden, strömt das Gas immer entweder durch einen sehr schmalen Spalt, der eine flache Flamme giebt, oder durch zwei feine Öffnungen (von der Grösse eines kleinen Stecknadelkopfes), wobei die zwei Gasströme sich in einem Punkte treffen und wieder eine schmale flache Flamme liefern. Es geschieht dies, um die Oberfläche der Flamme in möglichst ausgedehnte Berührung mit Luft zu bringen und so eine vollständige Verbrennung mit weisser Flamme zu erzielen. Es zeigte sich bei beiden Brennerarten, dass nach 24stündigem Gebrauch, oft sogar nach viel kürzerer Zeit, die Leuchtkraft nicht mehr dieselbe war, und sehr oft war der Spalt oder die runde Öffnung so angegriffen (karbonisiert), dass die Flamme zu rauchen begann. Brenner mit etwas weiteren Öffnungen, von 40—50 Kerzen, zeigen diesen Übelstand erst nach längerem Gebrauch, büssen aber auch mit der Zeit an Leuchtkraft ein. Da die Form und sogar die Breite der Flachflamme sich fortwährend ändert, so können wir von derselben ein konstantes Licht nur bekommen, indem wir für eine bestimmte Zeit aus der Mitte der Flamme durch Anbringung eines Schirmes ein Stück ausschneiden. Da wir durch Konzentrierung mehrerer Gasströme auf einen Punkt nicht eine mehr als 60—70 Kerzen starke weisse Flachflamme erhalten können (ein weiteres Anwachsen, durch Verbreiterung oder Vergrösserung der Flamme bewirkt, war stets mit Rauchbildung verbunden), so liess sich bestenfalls nur eine Flamme von 20 Kerzen erzielen, also eine Lichtstärke, die von gewöhnlichen Normalkerzen wenig verschieden ist. Andererseits war es unmöglich, mit mehreren Flachbrennern in einem kleinen Raume eine grössere Lichtstärke zu erzielen, da die Flammen wegen der Form der Brenner nicht nahe genug aneinander gebracht werden können, und eine Flamme von 200—250 Kerzen (12—15 Öffnungen) notwendig eine grosse Fläche einnimmt. Ziehen wir ferner in Betracht, dass jede Flamme von den anderen in Form und Grösse verschieden ist, und dass schon die Flamme eines Brenners in Form und Grösse schwankt, ferner dass nur ein kleiner Teil von jeder durch einen Schirm scharf ausgeschnitten werden kann, um ein für gewisse Zeit konstantes Licht zu erzielen, so ist es klar, dass für eine Lichtstärke von 200—250 Kerzen gegen 40 oder 50 Flammen oder Öffnungen erforderlich wären. Auch wenn besondere Sorgfalt darauf verwendet würde, die Brenner und Schirme in möglichst kleiner Fläche zu vereinigen, so würden doch die Brenner zu viel Raum einnehmen, und man könnte keinen Punkt

Hosted by Google

oder keine Linie angeben, von der theoretisch das gesamte Licht ausginge. Endlich wurde ein von diesen Schwierigkeiten freier Brenner konstruiert, wie ihn Fig. 5 zeigt.

Das weite Brennerrohr *A* teilt sich in vier engere Rohre, die in Abständen von 90^0 in die Rinne eines Hohlringes führen, der aus Messing gefertigt ist. Im Hohlringe sind 12 kleine Messingstücke mit Kapillarröhren befestigt, und an den Enden der Messingstücke sitzen Ausflussspitzen. Jede Ausflussspitze hat eine feine runde Öffnung, die ein Licht von etwa 15—20 Kerzen liefert, die Öffnungen sind parallel zu einander angebracht, und jede von ihnen giebt eine Flamme in der Gestalt einer starken senkrechten Linie (von einigen Millimetern Durchmesser und mehreren Zentimetern Höhe). Rund um den Messingring ist ein Messingmantel befestigt, der einen mit den Rohren *r* und *r'* verbundenen Hohlring bildet. Durch den Hohlring des Brenners rieselt unaufhörlich Wasser, so dass dieser kühl bleibt, obgleich Flammen von etwa 200—250 Kerzenstärke in einem sehr kleinen Raume vereinigt sind. Durch diese Anordnung erhalten wir eine völlig reine, helle Acetylenflamme, die für längere Zeit konstant bleibt, selbst wenn die Öffnungen Flammen von nur 15 oder sogar 12 Kerzen liefern. Die Bildung höherer Kondensationsprodukte des Acetylens beim Passieren der erhitzten Röhren, die hauptsächlich zur Entstehung von Rauch führt, der die Öffnungen verstopft, wurde dadurch ganz vermieden.

Die so erhaltene helle Rundflamme enthält zwischen ihren einzelnen Teilen enge Luftkanäle. Wenn alle zwölf Linien in einem engen Kreis von nur 25—30 mm Durchmesser mit gleichen Abständen sich befinden, und alle senkrecht und gleich lang, wenn auch nicht von genau derselben Breite sind, so darf man annehmen, dass das gesamte Licht von einer senkrechten Linie komme, die durch einen dem Zentrum des engen Kreises benachbarten Punkt geht. Da der Fehler, der durch geringe Veränderungen in der Breite der Linien zustandekommt, nicht mehr als 1—2 mm Entfernung betragen kann, so ist er für die von uns gewählten Abstände ($^1/_2$—2 m) ohne Belang und kann völlig vernachlässigt werden. Die Änderung der Intensität der Linien bezieht sich hauptsächlich nur auf die Spitze; mittels eines Schornsteins (γ) werden alle Spitzenteile abgeschnitten. Infolge des Luftzuges sind die Linien gerade, und die durch Beseitigung der Flammengase gesteigerte Luftzufuhr erzeugt eine Flamme, die sich durch Konstanz und glänzendes Licht auszeichnet. Der Schirm und der Schornstein (γ) können durch eine Schraube *d* höher und tiefer gestellt werden, um die gewünschte Lichtstärke zu erzielen; die endgültige Einstellung geschah

mittels des Regulierhahnes. Ausser dem oberen Teile der Flamme war auch der untere dunkle Teil ausgeschnitten; hierzu diente ein verstellbarer kurzer Cylinder, um den Wasser in Röhren zirkulierte, die mit den Wasserröhren des Brenners verbunden waren.

Durch die beschriebene einfache Anordnung (Generator, Wageregulator und Brenner) kann eine Lichtquelle von 200—250 Kerzen (oder 500 und mehr, je nach der Zahl der Einsatzrohre) hergestellt werden, die eine beträchtliche Zeit, ohne Regulierung und Einstellung, innerhalb 1—2 % konstant bleibt[1]). Mittels des Regulierhahnes und der Messinstrumente kann die Lichtstärke mit einer Genauigkeit von 0·1 % oder sogar noch weniger eingestellt werden.

Anordnung für die Messung und Einstellung der Lichtstärke (siehe Fig. 7).

Prinzip der Methode. Das Licht des Acetylenbrenners, der in einiger Entfernung vom Thermoelement aufgestellt ist, fällt beim Heben des Schirmes auf die ihm zugewandten Lötstellen der Thermosäule von

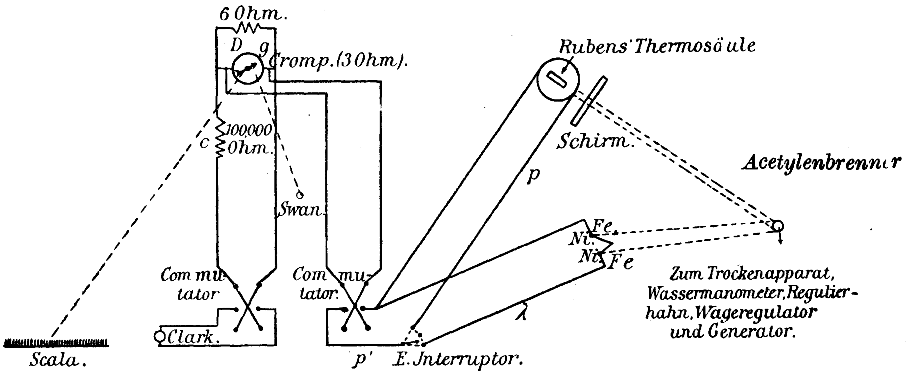


Fig. 7.

Rubens (mit 40 Eisen-Konstantan-Lötstellen), das mit dem Galvanometer in Verbindung steht. Die Ablenkung des Galvanometers wird an der scharfen Lichtlinie auf der Skala beobachtet. Eine zweite Messung wird sofort nachher mittels eines Clarkelementes und bekannter Manganinwiderstände (100000 Ohm im Kreise, 6 Ohm waren in Nebenschluss geschaltet, die Galvanometerspirale, auch von Manganin, besass 3 Ohm Widerstand) ausgeführt. Diese Widerstände geben unter den gewählten

[1]) Es ist zu beachten, dass bei grösserer Intensität des Lichtes ein höherer Gasdruck (im Gasgenerator etc.) nötig ist, um die besten Bedingungen für die Flamme zu schaffen.

Hosted by Google

Bedingungen eine genügende Ablenkung (gegen + 15 cm bis — 15 cm), so dass der Betrag der Ablenkung immer in feststehenden Einheiten, unabhängig von der Empfindlichkeit des Galvanometers etc., gemessen wird; (die Figur zeigt auch, dass der durch die Reaktion hervorgerufene Temperaturunterschied zwischen dem Quarzgefäss und dem Wasserbad mit demselben Galvanometer gemessen wird; dies hat jedoch mit dem Photometer selbst nichts zu thun).

Das Prinzip der Messung der Lichtstärke besteht in der objektiven Bestimmung derselben mittels der Galvanometerablenkung und fester Einheiten (Normalelement, Manganinwiderstände). Wir nehmen an, dass, wenn zwei Lichtquellen in einer bestimmten Entfernung (z. B. 1 m) von der Ebene einer Thermosäule (mit einer bestimmten Zahl von Lötstellen) in derselben relativen Stellung zur Thermosäule dieselbe Ablenkung ergeben, die Lichtstärke beider gleich ist; dabei ist vorausgesetzt, dass die Richtungen der Flammen parallel gehen der Richtung der belichteten Lötstellen und in der gleichen Stellung von dem engen Rohr der hinteren Kupferplatte des doppelten Kupfercylinders der Thermosäule erblickt werden, ferner dass das Licht ganz rein (rauchfrei) und der Brenner kühl ist. Wir nehmen an, dass die Wärmewirkung einer Lichtquelle auf die Thermosäule, d. h. die Temperaturerhöhung der Lötstelle direkt proportional dem auffallenden Licht ist. Dieser Punkt ist von besonderer Wichtigkeit. Eine sorgfältige theoretische Untersuchung hierüber war absolut notwendig, und das Resultat bestätigte die Annahme. Die elektromotorische Kraft der Thermosäule ist direkt proportional der Temperaturdifferenz zwischen den dem Licht ausgesetzten und den im Dunkeln gehaltenen Lötstellen, ferner ist die Lichtstärke direkt proportional der korrigierten Ablenkung des Galvanometers (oder der Tangente des Ablenkungswinkels) und kann durch diese gemessen werden.

Es soll bemerkt werden, dass diese objektive Methode der Messung der Lichtstärke mittels einer Thermosäule (oder eines Bolometers) in Verbindung mit einem Clarkelement und bekannten Widerständen die gesamte Wärmeenergie misst, die durch eine gegebene Lichtquelle auf die Thermosäule übertragen wird, und so von den anderen Methoden der Messung der Lichtstärke — in den gewöhnlichen Photometern —, die auf der physiologischen Wirkung des Lichtes auf das Auge beruhen, sich unterscheiden. Unzweifelhaft besteht ein gewisser Unterschied zwischen beiden Methoden; ein Acetylenlicht von etwa 16 Kerzen ist bedeutend weniger heiss als eine Gasflamme von 16 Kerzen und wird natürlich eine geringere Temperatursteigerung an der Lötstelle des Thermoelementes verursachen, wie ja auch Farbe und Zu-

Hosted by Google

sammensetzung verschiedener Flammen ungleich sind. Genau genommen kann das Licht zweier verschiedener Lichtquellen (Acetylen und Leuchtgas, oder Bogenlicht) weder physiologisch verglichen werden (der verschiedenen Zusammensetzung wegen), noch in objektiver Weise wie oben beschrieben; wohl aber können zwei Flammen von derselben Natur in Vergleich gesetzt werden, und für diesen Fall ist ohne Zweifel die geschilderte objektive Methode genauer und zuverlässiger als eine Messung auf physiologischer Grundlage. Insofern jedoch, als für viele praktische Zwecke die Lichtstärke in Kerzeneinheiten ausgedrückt werden muss, sind verschiedene Lichtquellen in dieser physiologischen Weise so weit als möglich zu vergleichen. In dieser photometrischen Arbeit müssten alle Vergleichseinheiten, die geringen wie die grossen, Multiple voneinander sein, d. h. von derselben Lichtquelle stammen und dieselbe Zusammensetzung haben.

Soweit wir wissen, ist Acetylen die einzige Lichtquelle, welche zuverlässige Einheiten giebt, von den sehr kleinen (0·1—1 Kerzen, wenn nur ein Teil einer Linienflamme genommen wird) bis zu den grössten (500—1000 Kerzen, wenn viele Linien in einem Raume von etwa 50 mm Durchmesser vereinigt sind), und mit Ausnahme der Brenner kann dieselbe oben beschriebene Anordnung leicht für die Fixierung und Einstellung aller Vergleichskerzen in genauer und objektiver Weise verwendet werden.

Wir gehen jetzt über zur Beschreibung der Thermosäule und der übrigen Teile des Apparates, die durch das obige Diagramm wiedergegeben sind.

Die Thermosäule (oder das Bolometer) (s. Fig. 5, *R. Th.*). Eine genaue Beschreibung der benutzten Thermosäule ist von Rubens in der Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1898, 65—69 gegeben worden, doch müssen immerhin einige Angaben hierüber gemacht werden.

Die Thermosäule hat 40 Lötstellen[1]) von Eisen und Konstantan auf einer Fläche von 2 qcm; 20 hiervon sind in einer Linie dem Licht ausgesetzt und 20 (je 10 in einer Linie auf beiden Seiten der bestrahlten Lötstellen) bleiben im Dunkeln. Die benutzten Drähte sind sehr dünn (0·1—0·15 mm), und die Verbindungsstellen sind, um ihre Empfindlichkeit für Temperaturänderungen zu steigern, zu kleinen dünnen, runden Platten (von 0·5—0·8 mm Durchmesser) gehämmert und hierauf gut geschwärzt. Vor der Reihe der bestrahlten Lötstellen ist ein kleiner und dann ein grosser Konus von poliertem Nickel angebracht, der eine

[1]) Meine Thermosäule hatte zufällig nur 38 Lötstellen.

Hosted by Google

grössere Lichtmenge nach der bestrahlten Stelle konzentriert. Die elektromotorische Kraft der Thermosäule ist 0·00106 Volt pro Grad.

In Verbindung mit der Thermosäule von Rubens war ein Galvanometer von Crompton mit aperiodischer Einstellung angebracht, um die zahlreichen Störungen zu vermeiden, die sich bei anderen Galvanometern als dem d'Arsonvalschen Typus geltend machen, und seine Empfindlichkeit war so eingestellt, dass eine genügend grosse (nicht die grösstmögliche) Ablenkung der Lichtlinie zustandekam; die Anordnung wurde so getroffen, dass bei grosser Genauigkeit (sagen wir 0·1 %) die Messungen in leichter, regelmässiger Weise ausgeführt werden konnten. Um störende Einflüsse zu beseitigen, mussten verschiedene Massnahmen sowohl hinsichtlich der Thermosäule wie des Galvanometers getroffen werden.

Welche Form man der Thermosäule auch geben mag, immer wird die erste Massregel sein (besonders wenn eine empfindliche Thermosäule zur Anwendung gelangt), sie vor dem Einfluss des umgebenden Mediums zu schützen. Die bestrahlten Lötstellen sind natürlich in höherem Grade als die im Dunkeln befindlichen, allen Arten von Luftströmungen ausgesetzt und werden auch von den Schwankungen der Zimmertemperatur stärker betroffen. Der notwendigerweise dauernde Gebrauch der von Zeit zu Zeit mit der Thermosäule zu messenden Acetylenflamme ruft Luftströmungen mit lokalen Temperaturschwankungen hervor. Die Empfindlichkeit des ganzen Apparates war gebotenermassen so gross, dass, wenn die Hand vor die Thermosäule im Abstand von 1—2 Dezimeter gehalten wurde, eine beträchtliche Ablenkung des Galvanometers sich zeigte. Dieser Schwierigkeit wurde in folgender Weise begegnet:

Die Thermosäule wurde in einen Cylinder von dünnem Kupfer (etwa 1 mm stark) eingeschlossen; aus demselben Kupferblech waren die zwei kreisförmigen Scheiben an der Vorder- und Rückseite gemacht. Mitten in der Vorderseite war eine Öffnung von etwa $4^1/_2$ cm ausgeschnitten und in diese ein Kupferrohr von demselben Durchmesser (für die Quarzplatte) befestigt. Im Zentrum der hinteren Kupferplatte war ein starkwandiges, aber sehr enges Rohr (von etwa 3—4 mm innerer Weite) angebracht, das eine genaue Einstellung der Thermosäule nach der Flamme ermöglichte. Die Thermosäule war an einem Stück Ebonit in der Mitte des Hohlraumes des inneren Cylinders befestigt, so dass der weitere Konus vollständig dem Lichte ausgesetzt war (ausgenommen ein wenig von den vier Ecken), und die Thermosäule überall gleichen Abstand vom Cylinder hatte. Um die Thermosäule vor Feuchtigkeit zu schützen, die immer für Eisendrähte bedenklich ist, wurde ein Cylinder

Hosted by Google

mit Calciumchlorid in den inneren Cylinder gesetzt. Mittels der Rohre vorn und hinten war der Kupfercylinder in einem anderen, weiteren Kupfercylinder befestigt und der Raum dazwischen mit 6—7 Liter Wasser gefüllt. Ausgenommen den kleinen Raum des weiteren Rohres an der Vorderseite, das enge Rohr hinten und die zwei engen Rohre oben am Cylinder, durch welche die isolierten Leitungsdrähte von der Thermosäule gezogen waren und die mit Faraday-Wachs gefüllt waren, war der innere Cylinder auf allen Seiten von einer dicken Wasserschicht umgeben. Der äussere Kupfercylinder war mit sehr starker Asbestpappe bedeckt. Auf diese Weise wurde jede Temperaturänderung in dem inneren Cylinder durch die gute Wärmeleitfähigkeit der von Wasser umgebenen Kupferseiten verhindert, während die dicken Schichten von Asbest und die grosse Wassermenge zwischen den Cylindern einen raschen Temperaturwechsel des Wassers bei Veränderung der Zimmertemperatur unmöglich machten. Es wurde gefunden, dass, wenn ein dauernder Wasserstrom von der Hauptleitung zwischen den zwei Cylindern strömte (sogar wenn der Strom gleichzeitig verschiedene Stellen sowohl zwischen den Cylindern als zwischen der Vorder- und Rückseite des Cylinders passierte, und wenn das Leitungswasser erst nach einer halben oder ganzen Stunde benutzt wurde, wo seine Temperatur konstant sein sollte), sehr starke Ablenkungen des Galvanometers (mehrere cm) eintraten, und diese veränderten sich fortwährend, obgleich die Thermosäule vom Licht abgeschlossen war und keine Ablenkung hätte ergeben sollen. Offenbar ist die Temperatur des Leitungswassers niemals ganz konstant und ändert sich fortwährend um mehrere Tausendstel oder sogar Hundertstel eines Grades. Ausserdem können in dem Wassermantel Schichten von verschiedener Temperatur existieren, da die Temperatur des Leitungswassers niedriger ist als die des Zimmers, und da es geraume Zeit erfordert, ehe die 6 oder 7 Liter Wasser in den Cylindern durch frisches Wasser ersetzt sind, d. h. die Wassermenge ist dem Einfluss der wärmeren Zimmertemperatur längere Zeit ausgesetzt, und das wärmere Wasser mischt sich beständig mit dem kälteren. Diese Schwierigkeit wurde schliesslich dadurch überwunden, dass die 6 oder 7 Liter Wasser in den Cylindern gelassen wurden und so die Zimmertemperatur annahmen, worauf die Schwankungen verschwanden. Der Temperaturunterschied zwischen dem Wasser und der Zimmerluft war dadurch sehr klein gemacht, d. h. die Erwärmung des Wassers fand ausserordentlich langsam statt. Es ist zu beachten, dass es nicht eine konstante Temperatur des Luftraumes im inneren Cylinder ist, welche wir verlangen, sondern dass nur die Änderung seiner Temperatur allent-

halben in gleicher Weise und so langsam stattfinden soll, dass sie, im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Abkühlung oder Erwärmung der Thermosäule durch die umgebende Luft in dem inneren Cylinder, ausserordentlich gering ist, so dass die verdunkelten Lötstellen alle dieselbe Temperatur besitzen.

Es blieben aber noch andere Fehlerquellen bestehen. Da war zunächst die Quarzplatte an der Vorderseite des weiteren Rohres, welche den inneren Luftraum gegen die Luftströmungen des Zimmers abschloss. Sie ist an der Innenseite der Lufttemperatur des inneren Cylinders, an der Aussenseite der des Zimmers ausgesetzt. Das war ein weiterer Grund, weshalb die Temperatur des Wassers zwischen den Cylindern und des Luftraumes im inneren Cylinder der Zimmertemperatur gleich zu machen war, da es natürlich notwendig ist, dass die Thermosäule an allen Seiten der gleichen Temperatur ausgesetzt ist. Ferner werden die Quarzplatte und der innere Luftraum zwischen dieser, dem Konus und dem Kupferring, auf welchem die Quarzplatte befestigt ist, durch die Lichtstrahlen während der Messung erwärmt, der übrige Teil des inneren Cylinders aber nicht.

Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, wurde der bestrahlte Luftraum sehr klein im Vergleich mit dem ganzen Raum des inneren Cylinders gemacht. Auch wurde die enge kreisförmige Kupferplatte (cp), an welcher die Quarzplatte (q) befestigt war, mittels eines Gummischlauches (γ) mit einem Wassermantel umgeben, so dass die vier Enden der Quarzplatte gleichmässig bis auf etwa $^1/_3$ der Gesamtoberfläche der Platte direkt durch die enge Kreisplatte gekühlt wurden. An der Vorderseite der Quarzplatte wurde ein grosser hölzerner Schirm angebracht, und an der Rückseite (in der Fig. 6 nicht zu sehen) wurde ein Kupfercylinder von etwa 25 mm Dicke und demselben Durchmesser wie der äussere Kupfercylinder der Thermosäule, mit Wasser von derselben Temperatur gefüllt, wie der Raum zwischen den zwei Kupfercylindern der Thermosäule. Bei der Füllung des Apparates mit Wasser wurde zuerst der Raum zwischen den zwei Kupfercylindern durch E gefüllt; von dem oberen Ende des äusseren Cylinders strömt das Wasser durch den Gummischlauch (γ) hinter den Quarzplatten und durch den Gummischlauch (p) zu dem unteren Teile des Cylinders, welcher den Wasserschirm bildet. Von dem oberen Teile des Wasserschirmes geht das Wasser weiter durch einen Gummischlauch und ein Rohr aus Hartzinn (p) zurück zu dem Wasserbehälter, worauf der Wasserzufluss abgestellt wird. Die Gummischläuche p und γ gestatten, den Schirm auf und ab zu bewegen; wenn er unten ist, bedeckt der Wasserschirm die ganze

Hosted by Google

Vorderfläche des Kupfercylinders der Thermosäule, von der er nur etwa $^1/_2$ cm entfernt ist. Unmittelbare Prüfungen dieser Anordnung zeigten deren Zweckmässigkeit. Nachdem das Licht abgestellt und der Schirm vor den Quarzplatten wieder angebracht ist, kehrt der Lichtpunkt des Galvanometers rasch in dieselbe Nullstellung zurück (die elektromotorische Kraft überschritt im Dunkeln niemals 2·5 mm rechts, sowie links, gewöhnlich aber betrug sie nur ca. 1 mm) und bleibt hier längere Zeit, und dieselbe Ablenkung wird nach Öffnung des Schirmes immer wieder erhalten. Es bedarf nur eines Bruchteiles von einer Minute, dass die Lichtlinie an der Skala die maximale Ablenkung oder die Nullstellung erreicht.

Das Galvanometer etc. (siehe Fig. 7). Bei einer Acetylenflamme von etwa 250 Kerzen war es möglich, ein aperiodisch in die Nulllage sich einstellendes Galvanometer nach Crompton anstatt eines empfindlicheren von Nalder Brothers anzuwenden.

Einer der Leitungsdrähte p von der Rubens-Thermosäule führt zum Interruptor E (siehe Fig. 7), dessen Zweck darin besteht, entweder den Strom zu unterbrechen oder die Leitung (p) von der Thermosäule in Verbindung mit dem Draht (p') zu setzen, der zum Galvanometer (G) führt, oder den Draht (λ) von dem Nickel-Eisenthermoelement des Quarzgefässes mit der Zuleitung (p') zum Galvanometer zu verbinden. Von E geht der Draht zu dem Umschalter, welcher in ein Asbestkästchen gesetzt ist, und von hier zum Galvanometer G.

Der Lichtfleck von der elektrischen Glühlampe L wird nach dem Durchgang der Strahlen durch eine Linse von dem Galvanometerspiegel auf eine durchsichtige Celluloidskala reflektiert.

Grosse Schwierigkeiten waren bei der Aufstellung des Galvanometers zu überwinden; die Aufhängung in einem Gehäuse an einem Gummibande und die Aufstellung des Gehäuses auf einem schweren Stein, der seinerseits wieder auf dicke Gummiklötze gestellt war, gab Schwingungen von 1—2 mm, da das Dunkelzimmer, in dem der Verfasser arbeitete, der Maschinerie des Laboratoriums nahe war. Endlich wurde das Galvanometer in folgender Weise aufgestellt: Ein dicker weicher Kupferdraht wurde von einer Zimmerwand zur gegenüberliegenden gezogen und zuerst so gespannt, dass das Gewicht des anhängenden Gehäuses mit dem Galvanometer keine weitere Streckung bewirkte. Die Aufhängung geschah in der Mitte des horizontalen Drahtes an zwei sehr starken und biegsamen Gummiringen. Innerhalb des Gehäuses hing das Galvanometer (mit der hölzernen Platte und darauf befindlichen Kupferstücken als Unterlage) von einem Gummiringe herab an

dem Haken einer Schraube, welche durch einen hohlen Holzcylinder am oberen Ende des hölzernen Gehäuses geführt war und durch eine Schraubenmutter gehalten wurde, die an einer Metallplatte angebracht war. Durch Hebung der Schraube und Drehung der Schraubenmutter konnte das Galvanometer in gewünschte Höhe gebracht und durch behutsame Drehung der Schraube in einen solchen Winkel eingestellt werden, dass der Lichtfleck an einer bestimmten Stelle der Skala erschien. Die Schrauben des Galvanometers ruhten auf Metallstücken an der Holzplatte und wurden so gestellt, dass die gewünschte Empfindlichkeit durch Abschwächung des magnetischen Feldes, d. h. durch teilweise Entfernung der Spule von dem zentralen Eisenkern, eintrat. Es war ferner notwendig, dass die ganze Art der Aufhängung des Galvanometers nicht durch die Befestigung der Leitungsdrähte am Galvanometer beeinträchtigt wurde, da es unmöglich war, sich gegen grössere Schwingungen der Aussendrähte zu sichern. Aus diesem Grunde wurde das Galvanometer nicht direkt mit den schweren Drähten verbunden; diese wurden an dem hölzernen Gehäuse befestigt und dann für jede Leitung 3 oder 4 Stücke sehr dünnen Aufhängedrahts (jedes gegen 50 mm lang) an zwei Stücke starken Kupferdraht gelötet, wovon das eine mit der Leitung und das andere mit dem Galvanometer verbunden wurde. In dieser Weise war das Galvanometer in dem Gehäuse frei aufgehängt; die feinen Aufhängedrähte erlaubten einerseits freie Bewegung des Galvanometers, wo und wann es nötig war, und andererseits übten sie keinen richtunggebenden Einfluss auf dessen Masse aus.

Die geringen Vibrationen der Zimmerwände wurden so von dem Kupferdraht an den Enden aufgenommen, aber beinahe bis auf Null abgeschwächt, bevor sie zum mittleren Teil des Drahtes gelangten. Eine weitere Abschwächung kam durch die zwei Gummiringe zustande, an welchen das Gehäuse mit dem Galvanometer aufgehängt war, und endlich war das Galvanometer unabhängig gemacht sowohl von den Schwankungen des Gehäuses wie der Drähte. In dieser Weise wurden ausgezeichnete Resultate erhalten; die Bewegungen des Lichtfleckes überschritten, wenn die Skala von dem Galvanometer 1—1·2 m entfernt war, nicht 0·1 mm. Bewirkte die Acetylenflamme nun eine Ablenkung von 10—15 cm rechts, sowie links, so war jede Ablesung (und damit die Möglichkeit der Einstellung der Lichtstärke) auf eine Genauigkeit von gegen 0·1% gebracht, eine Genauigkeit, die schon grösser ist, als sie diese Untersuchung verlangt.

Bestimmung des Betrages der beobachteten Ablenkung des Galvanometers oder der Lichtstärke in Normaleinheiten (siehe Fig. 7).

Bei der oben beschriebenen Anordnung hängt die Ablenkung des Lichtfleckes von Bedingungen ab, die man je nach Zeit und Umständen leicht variieren kann. Nehmen wir an, die Entfernung der Lichtquelle von der Thermosäule sei fixiert, die Flamme sei in der richtigen Stellung, die Entfernung der Skala von dem Spiegel sei fixiert, so kann doch in der Empfindlichkeit des Galvanometers, wenn die Gummiringe mit der Zeit eine kleine Streckung erfahren, oder ein ähnlicher Zufall eintritt, noch eine Änderung sich geltend machen. Es ist darum notwendig, Messungen der Lichtstärke unabhängig von den Schwankungen der Empfindlichkeit des Galvanometers zu machen. Es ist ferner wünschenswert, die Lichtstärke sofort in Normaleinheiten unabhängig von irgend einer bestimmten Anordnung des Photometers etc. ausdrücken zu können. Aus diesem Grunde wurde unmittelbar nach der Messung des Lichtes mittels der Thermosäule eine zweite Messung mit dem Clarkelement und den Manganinwiderständen vorgenommen, indem so der Betrag der vom Licht verursachten Ablenkung in Einheiten des Clarkelements und der Manganinwiderstände bestimmt wurde.

Die übrigen Teile des Apparates. Der Thermostat.

Das Reaktionsgefäss mit der Mischung von Chlor und Wasserstoff wurde in ein Wasserbad gesetzt und hier vom Licht bestrahlt. Das Bad enthielt Quarzfenster, hinter dem einen davon befand sich das Reaktionsgefäss, während das Manometer E ausserhalb blieb. Das Gasvolum in den Kapillarrohren und in der Kapillare des Manometers betrug nur wenige Zehntel Prozente von dem Volum des Reaktionsgefässes, so dass lediglich, wenn der Unterschied zwischen der Zimmertemperatur und der Temperatur des Bades sehr gross war, eine kleine Korrektion nötig war.

Zwei Quecksilberthermometer wurden in das Bad eingesenkt, das eine in Grade eingeteilt, welche auf 0·1° genau abgelesen werden konnten, und das andere ein Zehntelgradthermometer von der Beckmannschen Form, mit Abständen von etwa 3 mm, so dass die Badtemperatur auf 0·01° genau bestimmt werden konnte. Die Thermometer waren in die Nähe des Reaktionsgefässes gebracht; die Temperatur der Gasmischung in dem Reaktionsgefäss mit den Quarzfenstern wurde durch das Eisen-Nickel-Thermoelement angezeigt, das sich innerhalb desselben befand. Später wurde die Temperatur berechnet und kein Thermoelement mehr

Hosted by Google

angewendet, um sicher zu gehen, dass die Gasmischung nicht mit Spuren fremder Stoffe während der Reaktion verunreinigt würde. Nahe dem Kapillarrohr des Manometers war ein Thermometer aufgehängt, welches die Zimmertemperatur anzeigte.

Um die Temperatur des Wasserbades konstant zu erhalten, wurde ein grosses Kupfergefäss mit 70 Litern Inhalt angewandt. Es war von sehr dicker Asbestpappe umgeben und wurde in ein Holzgehäuse gesetzt, mit einem Luftraum zwischen dem Bad und den Seiten des Gehäuses, welches in ein anderes hölzernes Gehäuse mit einem zweiten Luftraum eingeschlossen war, während der obere Teil des Bades mit einem hölzernen Deckel versehen war. Am Boden war ein kleiner Kreis im Holz und Asbest ausgeschnitten für einen Rundbrenner, der 2 cm von dem erhitzten Kreise des Kupferbodens abstand. Die Temperatur des Bades regulierte selbst die Gaszufuhr. Die Flüssigkeit wurde häufig durchgerührt. Da auf diese Weise die Badtemperatur nicht genügend konstant gehalten werden konnte (zufolge der von der starken Acetylenflamme ausgehenden und hier absorbierten Hitze), wurde die Temperatur weiter je nach Bedarf durch schmelzendes Eis von Zeit zu Zeit reguliert, besonders wenn die verlangte Temperatur zwischen 25 und 30° war, und gut umgerührt. In dieser Weise wurden die Schwankungen der Badtemperatur in möglichst engen Grenzen gehalten, solange der Versuch dauerte. Bevor die Ablesungen am Manometer gemacht und die Temperaturen des Bades und des Reaktionsgefässes bestimmt wurden, wurde stets das Bad durch und durch gerührt; erst zwei Minuten später fanden die Ablesungen statt. In dieser kurzen Zeit steigt die Badtemperatur in der Nähe des Quarzgefässes unter der Einwirkung des Lichtes nicht um mehr als 0·01°. Da es für unseren Zweck wichtig war, den Temperaturunterschied der Gasmischung zu zwei verschiedenen Zeiten zu kennen, um die nötige Korrektion anbringen zu können, so beseitigte die obige Art der Ablesung den Fehler in den Bestimmungen der Temperaturunterschiede fast vollständig. Eine Untersuchung über die Geschwindigkeit, mit der das Quecksilber des Manometers seine maximale Höhe erreicht, wenn die Glaskugel oder das Quarzgefäss in das Bad eingeführt wurde, zeigte, dass nach zwei Minuten die Temperatur des Gases in der Kugel um viel weniger als 0·01° (dem möglichen Ablesungsfehler) von der Konvergenztemperatur entfernt ist. Diese Konvergenztemperatur der Gasmischung ist höher als die Temperatur des Bades, sie bleibt aber immer konstant für dieselbe Lichtstärke von derselben Lichtquelle, vorausgesetzt, dass die Reaktion so langsam vor sich geht, dass die Erwärmung des Systems durch die entwickelte Reaktions-

Hosted by Google

wärme vernachlässigt werden kann. Wir sind auch im stande, aus der Temperatur des Bades die Temperatur der Gasmischung zu berechnen, wenn wir einmal die Grundlagen für eine solche Berechnung (mit einem vom Autor bei mehreren anderen Gelegenheiten geübten Verfahren[1]) aus der Abkühlungsgeschwindigkeit der Gasmischung durch das Bad und der Erhitzungsgeschwindigkeit durch das Licht (im Beginn der Induktionsperiode) bestimmt haben. In die Glaskugel (statt des Quarzgefässes angewendet) wurde kein Thermoelement eingeführt, da es besser war, sich zu sichern, dass während der Reaktion kein Dampf irgend welcher Art in die Gasmischung übergehen konnte, entweder von dem Kitt, mit welchem das Thermoelement in der Kapillare des Gefässes zu befestigen ist, oder von dem Schellack und Pech, womit die Drähte des Thermoelementes überzogen werden müssen, um sie vor der Einwirkung des Chlors zu schützen. Thatsächlich wurden, soweit unsere Erfahrung reicht, die besten Resultate erhalten, wenn keine von diesen Massregeln vernachlässigt war.

3. Experimentelle Ergebnisse.

Die folgenden Tabellen enthalten die experimentellen Daten:

Nr. ist die Beobachtungsnummer.

τ ist der Zeitpunkt der Beobachtung.

$\tau'' - \tau'$ ist die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Beobachtungen.

π ist die Ablesung am Manometer E des Quarzgefässes zur Zeit τ (38 Teilstriche der Kathetometerskala = 1 mm der Manometerskala).

$\pi' - \pi''$ ist der Anstieg des Manometers E während der Zeit $\tau'' - \tau'$.

i ist die Stärke des Acetylenlichtes, d. h. die Integralstärke für alle Wellenlängen, ausgedrückt in mm Ablenkung des Galvanometers, an der Skala rechts und links abgelesen zur Zeit τ, einschliesslich der thermoelektrischen Kraft der Thermosäule von Rubens; th. e. m. Kr. giebt diese thermoelektrische Kraft, abgelesen zur Zeit τ.

$i' - th.\,e.\,m.\,Kr.$ ist die Lichtstärke zur Zeit τ'. Für die Abweichung dieses Wertes von der mittleren Stärke des Lichtes während der ganzen Reaktionszeit kann eine Korrektion aus der Geschwindigkeitskonstante K (gegeben in den Tabellen 2, 3, 4 und 5) gefunden werden, indem man K der Lichtstärke direkt proportional setzt. Ich habe jedoch diese Korrektion unterlassen, da die Änderungen von K, besonders wenn diese Konstante, wie in unserem Falle, in kleinen

[1] Siehe M. Wildermann, Über wahre und scheinbare Gefrierpunkte, in mehreren Abhandlungen dieser Zeitschrift.

Hosted by Google

Zeitintervallen bestimmt wurde, zu beträchtlich sind, um sehr kleine Korrektionen anzubringen.

Empf. giebt die Empfindlichkeit des für die Messung der Lichtstärke benutzten Galvanometers, gemessen in Normaleinheiten (Manganinwiderstände und Clarkelement) und ausgedrückt in mm Ablenkung des Galvanometers an derselben Skala. Hieraus ergiebt sich auch der Wert von i in Normaleinheiten.

t_B ist die herrschende Badtemperatur, am gewöhnlichen Thermometer abgelesen zur Zeit τ.

t_R ist die Temperatur, am Beckmannthermometer (0·1°) zu derselben Zeit τ abgelesen.

($t_{Man.}$) ist die Zimmertemperatur in der Nähe des Manometers.

Da das Gasvolum in den Kapillarrohren während der Reaktion infolge des Anstiegs des Quecksilbers sich ändert, so beträgt es zwischen 0·2% und 0·5% des Volums des Quarzgefässes (oder der Glaskugel). Eine Änderung der Zimmertemperatur um 1° bewirkt eine Höhenänderung des Quecksilbers zwischen $\frac{0{\cdot}2\,\%}{273}$ und $\frac{0{\cdot}5\,\%}{273}$ von dem Gesamtdruck des Gases. Wenn dieser 760 mm beträgt, so berechnet sich die Änderung zu $\frac{0{\cdot}2.760}{273.100} = 0{\cdot}005—0{\cdot}012$ mm pro 1° Änderung der Zimmertemperatur. Solange wir nur kleine Intervalle der Kurve ins Auge fassen, d. h. wenn die Zimmertemperatur nicht um 1° schwanken kann, braucht keine Korrektion angebracht zu werden, und $t_{Man.}$ geht nicht in die Gleichung ein. Wenn jedoch grössere Zeiträume in Betracht kommen, kann eine Korrektur für $t_{Man.}$ vorteilhaft ausgeführt werden.

$t_R' — t_R''$ ist der Unterschied der Temperatur des Bades (und der Gasmischung) zu den Zeiten τ' und τ'', abgelesen zu 0·01° (am Beckmannthermometer).

Korr. für ($t_R' — t_R''$) ist die Korrektion in mm Druck, welche die beobachtete Differenz $\pi' — \pi''$ für die Änderung der Badtemperatur zu erfahren hat. Wird die Ausdehnung der Glaskugel gleichzeitig in Rechnung gezogen, so ist dieser Betrag = 1·8 mm für jede Änderung der Badtemperatur nur 1°. Der Betrag der Korrektion wurde auch aus direkten Beobachtungen am Manometer bestimmt, indem die Kugel allmählich auf höhere Temperaturen gebracht wurde. Diese Korrektion ist dann besonders wichtig, wenn kleine Teile der Kurve untersucht werden, wird aber um so weniger wesentlich, je grösser $\pi' — \pi''$ ist, da die Änderungen von t_R während der ganzen Versuchsdauer beinahe immer dieselben bleiben.

Hosted by Google

h ist der Barometerstand zur Zeit τ, mit dem Nonius abgelesen; die Temperatur des Quecksilbers ist in Klammern gegeben.

$h' - h''$ ist die Änderung des Barometerstandes von der Zeit τ' bis τ'', wenn auch die Korrektion für die Änderung der Temperatur des Quecksilbers angebracht ist. Diese Korrektion muss zu der beobachteten Differenz $\pi' - \pi''$ zugefügt werden. Sie ist unbedeutend für denselben Tag, wenn geringe Barometerschwankungen vorhanden sind; dagegen ist sie bei den gewöhnlichen Schwankungen wesentlich.

$\pi' - \pi''_{korr.}$ ist die wahre Höhenänderung im Manometer, wenn der Atmosphärendruck und die Badtemperatur während der ganzen Zeit konstant geblieben wäre; d. h. nachdem die Korrektionen für die Änderung der Badtemperatur und des Atmosphärendruckes angebracht sind. Die Resultate wurden nicht auf normalen Atmosphärendruck reduziert, da dies ohne Zweck wäre.

(Siehe Tabelle 1, Seite 292—297.)

Ziehen wir nun Kurven, indem wir die Zeiten (τ) als Abscisse und den entsprechenden Betrag des gebildeten Karbonylchlorids (π) als Ordinate nehmen, so giebt $\frac{\pi' - \pi''}{\tau_2 - \tau_1}$ oder $\frac{d\pi}{d\tau}$ immer den Betrag der Bildung von $COCl_2$ oder den Fortschritt der Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd. Die Kurven scheinen in bemerkenswerter Weise regelmässig zu verlaufen, besonders jene mit der Glaskugel erhaltenen. Die Gesamtzahl direkter Beobachtungen ist in Tabelle 1 etwa 70. Um die Natur der Kurve durch ihre ganze Länge zu erforschen, stellten wir die Beobachtungen in kleinen Zeitabschnitten an, und dies befähigte uns, von Interpolationen abzusehen. Fehler, die von den Schwankungen der Badtemperatur, des Barometerstandes etc. herrühren, können niemals durch Anbringung von Korrektionen ganz beseitigt werden. Aus diesem Grunde sind sie grösser in Resultaten, die für kleine Intervalle berechnet wurden, als in solchen für grössere. Doch wird die Erscheinung durch die angewandte Methode gründlicher erforscht und ihre Natur genauer erkannt, da eine solche Verfolgung der Kurve nicht gestattet, dass die charakteristischen Merkmale eines Kurventeiles die wahre Natur anderer Kurventeile verdunkeln. Wie aus den unten gegebenen Tabellen zu ersehen ist, ergab sich diese Methode notwendig in unserem Falle, da wir im Anfangsteil der Kurven immer einer besonderen Erscheinung, der sogenannten „Induktion", begegnen, die im weiteren Verlauf nicht vorhanden ist.

Hosted by Google

Tabelle 1.

CO und Cl_2 (in der Glaskugel).

Die Glaskugel war mit den Gasen im Dunkeln gefüllt; die Gase waren im Dunkeln Quecksilbers und der konzentrierten H_2SO_4 (spez. Gew. 1·84) im Manometer] war Zimmertemperatur 24·5°. In der Zeit von Freitag 12 Uhr bis Montag 11 Uhr, wäh- die Zimmertemperatur fiel auf 22·3°. Das Manometer stieg von 510 auf 513·5, d. i. und der Zimmertemperatur entsprachen. Es war also innerhalb drei Tagen keine 11 Uhr sich selbst überlassen. Barometerstand 763·2 mm (21·7°), Zimmertemperatur entsprechend der Änderung der Zimmertemperatur und des Atmosphärendruckes. Wassersäule im Bade über der Kugel und der Temperatur

Nr.	Beobachtungszeit τ	$\tau''-\tau'$ in Min.	Stand des Manometers zur Zeit τ π	$\pi'-\pi''$ in mm	Lichtstärke in mm. Ablenkung des Galvanometers i (+ th.e. m. Kr.) (rechts und links)	i — th. e m. Kr. (rechts und links)	Empfindlichkeit des Galvanom. in Normaleinheiten (mm rechts und links) Empf.
1. Kurve:		Min.		mm	mm	mm	mm
1	11h 50′		512·8		—	—	266
		15′		0			
2	12 5		512·8		195[1]	195	—
		45		— 0·1.2	(th. e. m. Kr. = 0)		
3	12 50		512·7		—	—	—
		110		— 0·3.2			
4	2 40		512·4		—	—	—
		80		— 0·5.2			
5	4 0		511·9		—	—	—
		35		0			
6	4 35		511·9		206	201·5	—
		70		2·6.2	(th. e. m. Kr. = 4·5)		
7	5 45		514·5			—	266
Nächsten Tag		—	—	1·3.2	—	—	—
2. Kurve:							
8	10h 33′		515·8—364·9		—	—	267
		19′		2·3			
9	10 52		517·0—363·8		197	197	—
		10		2·4			
10	11 2		518·3—362·7		—	—	—
		10·5		2·4			
11	11 12½		519·5—361·5		204	202	—
		9·5		2·2	(th. e. m. Kr. = 2)		
12	11 22		520·6—360·4		—	—	—
		10·5		2·3			
13	11 32½		521·8—359·3		203	201	—
		10		2·0	(th. e. m. Kr. = 2)		
14	11 42		522·8—358·3		204	202	—
		10		1·9	(th. e. m Kr. = 2)		
15	11 52		523·8—357·4		203·5	201·5	—
		10		1·9	(th. e. m. Kr. = 2)		
16	12 2		524·7—356·4		—	—	—
		10		1·7			

[1]) Bei Beginn der Induktionsperiode, wo keine Reaktion sichtbar ist, wurde konstant zu halten.

Hosted by Google

Tabelle 1.

Beginn am 5. Juli 1901.

frisch hergestellt. Der Partialdruck von Cl_2 [bestimmt aus der Höhenänderung des 505·4 mm, der von CO 110 mm; der Barometerstand war 764·6 mm (21·7°) und die rend welcher die Glaskugel im Dunkeln blieb, stieg das Barometer auf 766·85 (21·4°); um (513·5—510·0).2 = 7 mm anstatt 7·2 mm, die der Änderung des Barometerstandes Vereinigung im Dunkeln eingetreten. Vom Montag wurde das Ganze bis Donnerstag 22·3°. Das Manometer fiel auf 511·7, d. i. um (513·5—511·7).2 = 3·6 mm statt 3·65 mm Das Gefäss wurde dann in das Bad gesetzt; Temperatur 20·8°. Der Druck der des Bades liess das Manometer auf 512·8 mm steigen.

Badtemp. am 1°-Thermometer t_B	Badtemper. am 0·1°-Thermom. abgelesen t_R	Änderung der Temp. des Bades und der Gasmischung $t_R' - t_R''$	Berechn. Korrektur für $t_R' - t_R''$ in mm, zu $\pi' - \pi''$ zu addieren	Barometerstand zur Zeit τ h (und Temperatur)	Berechn.-Änderung d. Barometerstand. in mm $h' - h''$ (mit Temp.-Korrektur)	Änderung des Manometerstandes (mit Korrektion für Badtemperatur und Atmosphärendruck) $\pi' - \pi''$ korr.	Nr.
			mm	mm		mm	
20·8°	3·47°			763·2 (21·4°)			1
		0·05[1]	1·8.0·05 = 0·09 mm		0·06	0·15	
—	3·52°			—			2
		0·04	1·8.0·04 = 0·07 mm		0·17	0·04	
—	3·56°			—			3
		0·36	0·65		0·41	0·46 ?	
—	3·92°			—			4
		0·43	0·77		0·29	0·06	
—	4·35°			—			5
		0·15	0·27		0·13	0·40	
—	4·50°			—			6
		0·38	0·68		0·28	6·16	
—	4·88°			761·95 (20·8°)			7
—	—	— 0·48	— 0·86	—	— 1·8	— 0·06	
21·7°	4·40			763·75 (20·8)			8
		0·03	1·8 × 0·03 = 0·05 mm		0·06	2·41	
—	4·43			—			9
		0·05	0·09		0·03	2·52	
—	4·48			—			10
		0·05	0·09		0·03	2·52	
—	4·53			—			11
		— 0·06	— 0·11		0·03	2·12	
—	4·47			—			12
		0·05	0·09		0·03	2·42	
—	4·52			—			13
		0·04	0·07		0·03	2·10	
—	4·56			—			14
		— 0·03	— 0·05		0·03	1·88	
—	4·53			—			15
		0·06	0·11		0·03	2·04	
—	4·59			—			16
		— 0·01	— 0·02		0·03	1·71	

keine besondere Fürsorge getroffen, die Temperatur des Bades und die Lichtstärke

Hosted by Google

Nr.	τ	τ'' — τ' in Min.	π	π' — π'' in mm	i (+ th. e. m. Kr.) (rechts und links)	i — th. e. m. Kr. (rechts und links)	Empf. (rechts und links)
2. Kurve:		Min.		mm	mm	mm	mm
17	12h 12'		525·6—355·6		—	—	—
		10		2·3			
18	12 22		526·8—354·5		202	200	—
		10		1·5	(th. e. m. Kr. = 2)		
19	12 32		527·5—353·7		—	—	—
		10		1·6			
20	12 42		528·3—352·9		—	—	—
		9		1·7			
21	12 51		529·2—352·1		—	—	—
		9·5		1·5			
22	1 $2\frac{1}{2}$		530·0—351·4		204	201·5	—
		9·5		1·4	(th. e. m. Kr. = 2)		
23	1 12		530·7—350·7		—	—	—
		10		1·4			
24	1 22		531·4—350·0		—	—	—
		11·5		2·1			
25	1 $33\frac{1}{2}$		532·5—349·0		—	—	—
		8·5		1·1			
26	1 42		533·0—348·4		202	198·5	—
		10		1·2	(th. e. m. Kr. = 3·5)		
27	1 52		533·6—347·8		—	—	267
		10		1·0			
28	2 2		534·1—347·3		—	—	—
		10		1·4			
29	2 12		534·8—346·6		202	198·5	—
		10·5		1·3	(th. e. m. Kr. = 3·5)		
30	2 $22\frac{1}{2}$		535·5—346·0		202·2	198·5	—
		11		1·0	(th. e. m. Kr. = 3·5)		
31	2 $33\frac{1}{2}$		536·0—345·5		—	—	—
		9		1·2			
32	2 $42\frac{1}{2}$		536·6—344·9		—	—	—
		9·5		1·0			
33	2 52		537·1—344·4		—	—	—
		11		1·1			
34	3 3		537·7—343·9		—	—	—
		10·5		1·2			
35	3 $13\frac{1}{2}$		538·3—343·3		202	198·5	—
		11		1·0	(th. e. m. Kr. = 3·5)		
36	3 $24\frac{1}{2}$		538·8—342·8		—	—	—
		12		1·3			
37	3 $36\frac{1}{2}$		539·5—342·2		202	198·5	—
		13·5		1·1	(th. e. m. Kr. = 3·5)		
38	3 50		540·0—341·6		201	197·5	—
		16·5		1·6	(th. e. m. Kr. = 3·5)		
39	4 $6\frac{1}{2}$		540·8—340·8		202	198·5	—
		13·5		1·2	(th. e. m. Kr. = 3·5)		
40	4 20		541·4—340·2		204	199	—
		15·5		1·1	(th. e. m. Kr. = 5)		
41	4 $35\frac{1}{2}$		542·0—339·7		—	—	—
		17·0		1·4			
42	4 $52\frac{1}{2}$		542·7—339·0		202	198·5	—
		15		1·0	(th. e. m. Kr. = 3·5)		
43	5 $7\frac{1}{2}$		543·3—338·6		203	199·5	267
		13		1·4	(th. e. m. Kr. = 3·5)		
44	5 $20\frac{1}{2}$		544·0—337·9			—	—

t_B	t_R	$t_R' - t_R''$	Berechn. Korr. für $t_R' - t_R''$ in mm	h (und Temperatur)	Berechnete Änderung $h' - h''$ in mm	$\pi' - \pi''$ korr.	Nr.
			mm	mm	mm	mm	
—	4·58°			—			17
		— 0·26	— 0·47		0·03	1·86	
—	4·32			—			18
		0·04	0·07		0·03	1·60	
—	4·36			—			19
		0·07	0·13		0·03	1·76	
—	4·43			—			20
		— 0·15	— 0·27		0·03	1·46	
—	4·28			—			21
		0·09	0·16		0·03	1·69	
—	4·37			—			22
		0·05	0·09		0·03	1·52	
—	4·42			763.3 (21·8)			23
		0·06	0·11		0·01	1·52	
—	4·48			—			24
		— 0·22	— 0·40		0·01	1·71	
—	4·26			—			25
		0·08	0·14		0·01	1·26	
—	4·34			—			26
		0·06	0·11		0·01	1·32	
21·7°	4·40			—			27
		0·08	0·14		0·01	1·15	
—	4·48			—			28
		— 0·15	— 0·27		0·01	1·14	
—	4·33			—			29
		0·05	0·09		0·01	1·40	
—	4·38			—			30
		0·09	18 × 0·09 = 0·16 mm		0·01	1·17	
—	4·47			—			31
		— 0·14	— 0·25		0·01	0·96	
—	4·33			—			32
		0·05	0·09		0·01	1·10	
—	4·38			—			33
		0·09	0·16		0·01	1·27	
—	4·47			—			34
		— 0·10	— 0·18		0·01	1·03	
—	4·37			—			35
		0·09	0·16		0·01	1·17	
—	4·46			—			36
		— 0·11	— 0·20		0·02	1·21	
—	4·35			—			37
		0·11	0·20		0·02	1·32	
—	4·46			—			38
		— 0·09	— 0·16		0·02	1·46	
—	4·37			—			39
		— 0·03	— 0·05		0·02	1·17	
—	4·34			—			40
		0·12	0·22		0·02	1·34	
—	4·46			—			41
		— 0·05	— 0·09		0·02	1·33	
—	4·41			—			42
		0·12	0·22		0·02	1·24	
—	4·53			—			43
		— 0·16	— 0·29		0·02	1·13	
—	4·37			—			44

Nr.	τ	τ'' — τ' in Min.	π	π' — π'' in mm	i (+ th. e. m. Kr.) (rechts und links)	i — th. e. m. Kr. (rechts und links)	Empf. (rechts und links)
3. Kurve:		Min.		mm	mm	mm	mm
		11		0·5			
45	5h 31½		544·2—337·6		—	—	—
		15		0			
46	5 46½		544·2—337·6		—	—	—
		10		0			
47	5 56½		544·2—337·6		—	—	267
Nächster Tag:		—	—	1·8	—	—	—
4. Kurve:							
48	10h 56′		545·0—366·6		202 (th. e. m. Kr. = 2)	200	265
		10		0			
49	11 6		545·0—336·6		—	—	—
		10		0·4			
50	11 16		545·2—336·4		201 (th. e. m. Kr. = 1.5)	199·5	—
		10		0·6			
51	11 26		545·5—336·1		—	—	—
		13		1·0			
52	11 39		546·0—335·6		203 (th. e. m. Kr. = 3)	200	—
		21		2·3			
53	12 0		547·2—334·5		—	—	—
		18·5		1·3			
54	12 18½		547·9—333·9		202 (th. e. m. Kr. = 2)	200	—
		16		1·2			
55	12 34½		548·5—333·3		203·5 (th. e. m. Kr. = 2)	201·5	—
		15·5		1·0			
56	12 50		549·0—332·8		201·5 (th. e. m. Kr. = 2)	199·5	—
		15		1·0			
57	1 5		549·5—332·3		—	—	—
		15		1·0			
58	1 20		550·0—331·8		203·5 (th. e. m. Kr. = 3)	200·5	—
		20		1·2			
59	1 40		550·6—331·2		202·0 (th. e. m. Kr. = 3.5)	198·5	—
		20		1·4			
60	2 0		551·3—330·5		203·5 (th. e. m. Kr. = 3)	200·5	—
		21·5		1·1			
61	2 21½		551·9—330·0		204 (th. e. m. Kr. = 3)	201	—
		21·0		1·2			
62	2 42½		552·5—329·4		—	—	—
		23·5		0·9			
63	3 6		553·0—329·0		202 (th. e. m. Kr. = 3]	199	—
		44	—	2·1	—	—	—
5. Kurve:							
64	3h 55′		554·0—327·9		199·0	199	—
		22		0·8			
65	4 17		554·4—327·5		202 (th. e. m. Kr. = 2)	200	—
		23		1·0			
66	4 40		554·9—327·0		—	—	—
		20		0·6			
67	5 0		552·2—326·7		203 (th. e. m. Kr. = 2.5)	200·5	—
		23		1·2			
68	5 23		555·8—326·1		202·5 (th. e. m. Kr. = 2.5)	200·0	—
		22		0·8			
69	5 45		556·2—325·7		202·5 (th. e. m. Kr. = 2.5)	200·0	265

t_B	t_R	$t_R' - t_R''$	Berechn. Korr. für $t_R' - t_R''$ in mm	h (und Temperatur)	Berechnete Änderungen $h' - h''$ in mm	$\pi' - \pi''$ korr.	Nr.
			mm	mm	mm	mm	
		0·02	0·04		0·01	0·55	
—	4·39			—			45
		0·07	0·13		0·02	0·15	
—	4·46			—			46
		0·07	0·13		0·01	0·14	
—	4·53			762·85 (21·4°)			47
—	—	— 0·21	— 0·38	—	—1·7	— 0·28	
			mm				
—	4·32			764·55 (21·4°)			48
		0·01	0·02		0·06	0·08	
—	4·33			—			49
		0·03	0·05		0·06	0·51	
—	4·36			—			50
		0·06	0·11		0·06	0·77	
—	4·42			—			51
		0·06	0·11		0·08	1·19	
—	4·48			—			52
		— 0·26	— 0·47		0·12	1·95	
—	4·22			—			53
		0·13	0·23		0·11	1·64	
—	4·35			—			54
		0·00	0		0·09	1·29	
—	4·35			—			55
		0·05	0·09		0·09	1·18	
21·7	4·40			—			56
		0·06	0·11		0·09	1·20	
—	4·46			763·9 (22·4°)			57
		— 0·10	— 0·18		0·04	0·86	
—	4·36			—			58
		0·11	0·20		0·06	1·46	
—	4·47			—			59
		— 0·10	— 0·18		0·06	1·28	
—	4·37			—			60
		0·06	0·11		0·06	1·27	
—	4·43			—			61
		— 0·07	— 0·13		0·06	1·13	
—	4·36			—			62
		0·20	0·36		0·06	1·32	
—	4·56			—			63
—	—	— 0·06	— 0·11	—	0·13	2·12	
—	4·50			—			64
		0·13	0·23		0·06	1·09	
—	4·37			—			65
		0·00	0·00		0·06	1·06	
—	4·37			—			66
		0·18	0·33		0·06	0·99	
—	4·55			—			67
		— 0·13	— 0·23		0·06	1·03	
—	4·42			763·1 (22·12°)			68
		0·03	0·05		0·06	0·91	
—	4·45						69

Hosted by Google

Wenn wir $\frac{\pi' - \pi''}{\tau_2 - \tau_1}$ oder $\frac{d\pi}{d\tau}$ an verschiedenen Stellen der Kurve bestimmen und die einzelnen Werte miteinander vergleichen, so finden wir, dass dieselben von sehr geringen Beträgen (nahe 0) ausgehen, indem sich die Kurve asymptotisch der Abscisse anschmiegt, und allmählich anwachsen, bis sie ein Maximum erreichen, jenseit dessen ein Abfall der Geschwindigkeit stattfindet. Betrachten wir die Kurven (1), (2), (3), (4) und (5) von Tabelle 1 als Teile einer Kurve, da sie alle zu demselben System gehören, so finden wir, dass $\frac{d\pi}{d\tau}$ allmählich abnimmt und sich dem Werte Null nähert, wo keine Reaktion mehr erfolgt. Dies tritt ein, wenn eines der reagierenden Gase völlig aus der Mischung verschwindet.

Die nähere Betrachtung der Kurven, nachdem $\frac{d\pi}{d\tau}$ beinahe das Maximum erreicht hat, zeigt mit absoluter Sicherheit, dass die Gleichung:

$$[\log_e (A - x_1) - \log_e (A - x_2) + \log_e (B - x_2) - \log_e (B - x_1)] : (\tau_2 - \tau_1) = \text{constans} \quad (1)$$

gut erfüllt ist. A und B bedeuten die Mengen oder Volume oder Partialdrucke von Chlor und Kohlenoxyd vor Beginn der Reaktion, ausgedrückt in mm Druck (im Manometer); $A - x_1$, $A - x_2$, $B - x_1$, $B - x_2$ sind die Mengen von Chlor und Kohlenoxyd, die jeweils zu den Zeiten τ_1 und τ_2 vorhanden sind (siehe Tabelle 2).

Es ist darnach klar, dass unsere Integralgleichung lauten muss:

$$\frac{1}{A - B}[\log_e (A - x_1) - \log_e (A - x_2) + \log_e (B - x_2) - \log_e (B - x_1)] : (\tau_2 - \tau_1) = k. \quad (2)$$

Die Differentialgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit wird gegeben durch:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x)(B - x), \quad (3)$$

d. h. die Geschwindigkeit der Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd im Licht, oder die Geschwindigkeit der Bildung von Karbonylchlorid ist zur Zeit τ direkt proportional dem Produkt der reagierenden Mengen zur Zeit τ. Da die chemische Gleichung für den Vorgang die Form hat:

$$Cl_2 + CO = COCl_2,$$

so geht die Reaktion in der Weise vor sich, wie sie das Massenwirkungsgesetz für homogene Systeme ausspricht, wie sie also erfolgen würde, wenn sie im Dunkeln infolge innerer Eigenschaften der Materie, die wir chemische Affinität oder chemisches Potential nennen, stattfände. In den obigen Gleichungen ist k die Geschwindigkeitskonstante, welche

die Geschwindigkeit der Verbindung von Chlor und Kohlenoxyd unter gegebenen Versuchsbedingungen darstellt, wenn $A-x$ für Chlor $=1$ und $B-x$ für Kohlenoxyd $=1$; zugleich ist k eine integrale Geschwindigkeitskonstante für alle Wellenlängen des Acetylenlichtes, die verschiedene Werte (k) für die einzelnen Wellenlängen in sich vereinigt. Da jedoch jeder Wellenlänge eine Gleichung von derselben Form:

$$\frac{dx}{d\tau} = (k)(A-x)(B-x)$$

entspricht, so bleibt die Gleichung für Licht, bestehend aus mehreren Wellenlängen, dieselbe; k oder (k) ist ausserdem eine Funktion der Lichtstärke, der Temperatur und des Mediums, innerhalb dessen der Vorgang erfolgt.

In den folgenden Tabellen 2, 3, 4, 5 (Seite 300—307) bedeuten:

Nr.	die Zahl der Beobachtung;
$\pi'-\pi'=dx$	den Betrag des entstandenen Karbonylchlorids oder des während der Zeit $\tau_2-\tau_1$ verschwundenen Chlors oder Kohlenoxyds;
$A-x$	die Menge von Chlor, die im System zur Zeit τ vorhanden ist;
$B-x$	die Menge von Kohlenoxyd zur Zeit τ.
$\tau_2-\tau_1$	die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Beobachtungen.

Der Wert k in der Gleichung:

$$\frac{1}{A-B}[\log(A-x_1)-\log(A-x_2)+\log(B-x_2)-\log(B-x_1)]:(\tau_2-\tau_1)=k$$

muss konstant sein, wenn dass Massenwirkungsgesetz gültig ist.

$\frac{dx}{d\tau}$ giebt den Betrag der Bildung von Karbonylchlorid in aufeinanderfolgenden Zeiten und müsste konstant sein, wenn die in der Zeiteinheit gebildete Menge von Karbonylchlorid unabhängig von den reagierenden Massen und nur direkt proportional der Stärke des eingeführten Lichtes wäre.

$\frac{dx}{d\tau}:(A-x)$ giebt den Betrag der Bildung von $COCl_2$ zur Zeit τ, dividiert durch die Menge des zur Zeit τ vorhandenen Chlors; der Wert müsste konstant sein, wenn die Menge des gebildeten $COCl_2$ bei gegebener Lichtstärke direkt proportional wäre dem Betrag des in der Zeiteinheit vom System (d. h. hier vom Chlor) absorbierten Lichtes.

Die Tabelle 2 und Kurven (1), (2), (3), (4) und (5) beziehen sich sämtlich auf ein System bei 21·7°.

Hosted by Google

Tabelle 2.

CO und Cl_2 (in der Glaskugel).

Nr.	$\pi' - \pi'' = dx$	$A - x$ (Cl_2)	$\log(A - x)$	$\log(A - x_1) - \log(A - x_2)$	$B - x$ (CO)	$\log(B - x)$
1. Kurve:						
1	0·15	502·4	2·70105	00013	109·4	2·03902
2	0·04	502·25	2·70092	00003	109·25	2·03842
3	0·46 ?	502·21	2·70089	00041 ?	109·21	2·03826
4	0·06	501·75	2·70048	00004	108·75	2·03643
5	0·40	501·69	2·70044	00035	108·69	2·03619
6	6·16	501·29	2·70009	00537	108·29	2·03459
7		495·13	2·69472		102·13	2·00916
Nächsten Tag	— 0·06					
2. Kurve:						
8	2·41	495·19	2·69477	00212	102·19	2·00941
9	2·52	492·78	2·69265	00223	99·78	1·99904
10	2·52	490·26	2·69042	00223	97·26	1·98793
11	2·12	487·74	2·68819	00189	94·74	1·97653
12	2·42	485·62	2·68630	00217	92·62	1·96670
13	2·10	483·20	2·68413	00189	90·20	1·95521
14	1·88	481·10	2·68224	00170	88·10	1·94498
15	2·04	479·22	2·68054	00186	86·22	1·93561
16	1·71	477·18	2·67868	00156	84·18	1·92521
17	1·86	475·47	2·67712	00170	82·47	1·91630
18	1·60	473·61	2·67542	00147	80·61	1·90639
19	1·76	472·01	2·67395	00162	79·01	1·89768
20	1·46	470·25	2·67233	00135	77·25	1·88790
21	1·69	468·79	2·67098	00157	75·79	1·87961
22	1·52	467·10	2·66941	00142	74·10	1·86982
23	1·52	465·58	2·66799	00142	72·58	1·86082
24	1·71	464·06	2·66657	00160	71·06	1·85163
25	1·26	462·35	2·66497	00118	69·35	1·84105
26	1·32	461·09	2·66379	00125	68·09	1·83308
27	1·15	459·77	2·66254	00109	66·77	1·82458
28	1·14	458·62	2·66145	00108	65·62	1·81704
29	1·40	457·48	2·66037	00133	64·48	1·80943
30	1·17	456·08	2·65904	00111	63·08	1·79989
31	0·96	454·91	2·65793	00092	61·91	1·79176
32	1·10	453·95	2·65701	00106	60·95	1·78497
33	1·27	452·85	2·65595	00122	59·85	1·77706
34	1·03	451·58	2·65473	00099	58·58	1·76775
35	1·17	450·55	2·65374	00113	57·55	1·76005
36	1·11	449·38	2·65261	00107	56·38	1·75113
37	1·32	448·27	2·65154	00128	55·27	1·74249
38	1·46	446·95	2·65026	00142	53·95	1·73199
39	1·17	445·49	2·64884	00114	52·49	1·72008
40	1·34	444·32	2·64770	00132	51·32	1·71029
41	1·33	442·98	2·64638	00130	49·98	1·69880
42	1·24	441·65	2·64508	00122	48·65	1·68708
43	1·13	440·41	2·64386	00112	47·41	1·67587
44		439·28	2·64274		46·28	1·66539
	0·55			00054		

Tabelle 2.

Begonnen den 5. Juli 1901, Temp. 21·7°.

$\log(B-x_1) - \log(B-x_2)$	$\Sigma\log = [\log(A-x_1) - \log(A-x_2)] - [\log(B-x_1) - \log(B-x_2)]$	$\tau_2 - \tau_1$	$\frac{\Sigma\log}{\tau_2-\tau_1}.10^4 = \frac{(A-B)k.10^4}{2.3026}$	$\frac{dx}{d\tau}.100$	$\frac{dx}{d\tau} : \frac{A-x}{10^6}$	$k.10^7 : 2.3026$	Nr.
00060	00047	15′	0·31	1·0	20	0·79	1
00016	00013	45	0·029	0·1	2	0·07	2
00183 ?	00142 ?	110	0·13 ?	0·4	8	0·33	3
00024	00020	80	0·025	0·07	14	0·06	4
00160	00125	35	0·357	1·1	22	0·91	5
02543	02006	70	2·87	8·8	177	7·30	6
							7
01037	00825	19′	4·34	12·7	256	11·04	8
01111	00888	10	8·88	25·2	509	22·59	9
01140	00917	10·5	8·73	24·0	492	22·21	10
00983	00794	9·5	8·36	22·3	459	21·27	11
01149	00932	10·5	8·87	23·0	476	22·56	12
01023	00834	10	8·34	21·0	437	21·22	13
00937	00767	10	7·67	18·8	392	19·51	14
01040	00854	10	8·54	20·4	427	21·72	15
00891	00735	10	7·35	17·1	360	18·70	16
00991	00821	10	8·21	18·6	393	20·88	17
00871	00724	10	7·24	16·0	339	18·42	18
00978	00816	10	8·16	17·6	374	20·76	19
00829	00694	9	7·77	16·2	345	19·76	20
00979	00822	9·5	8·65	17·8	381	22·00	21
00900	00758	9·5	7·98	16·0	344	20·30	22
00919	00777	10	7·77	15·2	327	19·77	23
01058	00898	11·5	7·81	14·9	322	19·87	24
00797	00679	8·5	7·99	14·8	320	20·33	25
00850	00725	10	7·25	13·2	287	18·45	26
00754	00645	10	6·45	11·5	251	16·41	27
00761	00653	10	6·53	11·4	249	16·61	28
00954	00821	10·5	7·82	13·3	291	19·90	29
00813	00702	11	6·38	10·6	233	16·23	30
00679	00587	9	6·52	10·7	235	16·59	31
00791	00685	9·5	7·21	11·5	255	18·34	32
00931	00809	11	7·35	11·5	254	18·70	33
00770	00671	10·5	6·41	9·8	217	16·30	34
00892	00779	11	7·08	10·6	236	18·01	35
00864	00757	12	6·31	9·2	205	16·05	36
01050	00922	13·5	6·83	9·8	219	17·38	37
01191	01049	16·5	6·36	8·8	197	16·18	38
00979	00865	13·5	6·48	8·7	191	16·49	39
01149	01017	15·5	6·56	8·9	201	16·69	40
01172	01042	17	6·13 ?	7·6	172	15·60	41
01121	00999	15	6·66	8·3	188	16·95	42
01048	00936	13	7·20	8·7	198	18·32	43
							44
00519	00465	11	7·23	5·0	114	10·75	

Nr.	$\pi'-\pi''=dx$	$A-x$ (Cl_2)	$\log(A-x)$	$\log(A-x_1)$ $-\log(A-x_2)$	$B-x$ (CO)	$\log(B-x)$
3. Kurve:						
45		438·73	2·64220		45·73	1·66020
46	0·15	438·58	2·64205	00015	45·58	1·65877
47	0·14	438·44	2·64191	00014	45·44	1·65744
Nächsten Tag	— 0·28					
4. Kurve:						
48		438·72	2·64219		45·72	1·66011
49	0·08	438·64	2·64211	00008	45·64	1·65935
50	0·51	438·13	2·64160	00051	45·13	1·65447
51	0·77	437·36	2·64084	00076	44·36	1·64699
52	1·19	436·17	2·63966	00118	43·17	1·63518
53	1·95	434·22	2·63771	00195	41·22	1·61511
54	1·64	432·58	2·63607	00164	39·58	1·59748
55	1·29	431·29	2·63477	00130	38·29	1·58309
56	1·18	430·11	2·63358	00119	37·11	1·56949
57	1·20	428·91	2·63237	00121	35·91	1·55522
58	0·86	428·05	2·63149	00088	35·05	1·54469
59	1·46	426·59	2·63001	00148	33·59	1·52621
60	1·28	425·31	2·62871	00130	32·31	1·50934
61	1·27	424·04	2·62741	00130	31·04	1·49192
62	1·13	422·91	2·62625	00116	29·91	1·47582
63	1·32	421·59	2·62489	00136	28·59	1·45621
	2·34			00242		
5. Kurve:						
64		419·25	2·62247		26·25	1·41913
65	1·09	418·16	2·62134	00113	25·16	1·40071
66	1·06	417·10	2·62024	00110	24·10	1·38202
67	0·99	416·11	2·61921	00103	23·11	1·36380
68	1·03	415·08	2·61813	00108	22·08	1·34400
69	0·91	414·17	2·61718	00095	21·17	1·32572

Die in $COCl_2$ umgewandelte Menge

Die Werte für k, berechnet nach Gleichung (1) zeigen, dass, wenn das System belichtet wird, die Reaktion anfangs noch auszubleiben scheint; sie beginnt sehr langsam mit äusserst kleinen Werten von k; allmählich nehmen die Werte für k (und damit die Reaktionsgeschwindigkeit) zu, bis sie konstant bleiben, indem die Geschwindigkeit selbst dem Massenwirkungsgesetz zufolge abnimmt. Wird, nachdem k einige Zeit konstant geblieben ist, das Licht für einige Stunden entfernt und hierauf das System von neuem belichtet, so zeigt sich dieselbe Erscheinung; die Geschwindigkeitskonstante k ist nicht sofort erreicht, sondern erst, nachdem die Reaktion einige Zeit gegangen ist. Ferner zeigte sich, dass in jedem Falle nach geraumer Zeit derselbe Wert für

Hosted by Google

$\log(B-x_1)$ $-\log(B-x_2)$	$\Sigma\log = [\log(A-x_1) -\log(A-x_2)] -[\log(B-x_1) -\log(B-x_2)]$	$\tau_2-\tau_1$	$\frac{\Sigma\log}{\tau_2-\tau_1}.10^4 = \frac{(A-B)k.10^4}{2.3026}$	$\frac{dx}{d\tau}.100$	$\frac{dx}{d\tau}:\frac{A-x}{10^6}$	$k.10^7:2.3026$	Nr.
00143	00128	15	0·85	1·0	23	2·16	45–46
00133	00119	10	1·19	1·4	32	3·03	46–47
00076	00068	10	0·68	0·8	18	1·73	48–49
00488	00437	10	4·37	5·1	116	11·10	49–50
00748	00672	10	6·72	7·7	176	17·10	50–51
01181	01063	13	8·58	9·1	208	21·83	51–52
02007	01812	21	8·63	9·3	214	21·93	52–53
01763	01599	18·5	8·64	8·8	203	21·98	53–54
01439	01309	16	8·18	8·1	188	20·80	54–55
01360	01241	15·5	8·00	7·6	176	20·35	55–56
01427	01306	15	8·70	8·0	186	22·14	56–57
01053	00965	15	6·43	5·7	133	16·44	57–58
01848	01700	20	8·50	7·3	171	21·62	58–59
01687	01557	20	7·78	6·4	151	19·80	59–60
01742	01612	21·5	7·50	5·9	139	19·08	60–61
01610	01494	21·0	7·11	5·4	128	18·09	61–62
01961	01825	23·5	7·76	5·6	133	19·74	62–63
03708	02466	44	5·60	5·3	126	14·25	
01842	01729	22	7·86	5·0	120	20·00	64–65
01869	01759	23	7·65	4·6	110	19·46	65–66
01822	01719	20	8·59	4·9	118	21·85	66–67
01988	01880	23	8·17	4·7	113	20·79	67–68
01828	01733	22	7·88	4·1	99	20·05	68–69

beträgt $= \frac{88{\cdot}23}{109{\cdot}40} = 80{\cdot}65\,^0/_0$.

k wieder erhalten wurde. Hieraus folgt, dass Chlor und Kohlenoxyd bei gleicher Belichtung nach einem bestimmten Zeitraum immer dieselben konstanten Eigenschaften, dieselbe Affinität zu einander, erlangt haben. Die Thatsache, dass in allen Kurven desselben Systems dieselbe Konstante gefunden wurde, und dass die Untersuchung bis zu 80·65 $^0/_0$ (in Tabelle 1 und 2) und 39·16 $^0/_0$ (in Tabelle 3) des Gesamtbetrages der möglichen Verbindung geführt wurde, zeigt, dass die obige Gleichung (3), die ein genauer Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes ist, getreu das Fundamentalgesetz darstellt, das der chemischen Kinetik im Licht zu Grunde liegt. Zugleich stellen es die zwei letzten Spalten der obigen Tabellen völlig ausser Zweifel, dass es nicht länger statt-

Hosted by Google

Tabelle 3.

CO und Cl_2 (Quarzgefäss-Versuch, begonnen

Abstand des Acetylenlichtes von der Thermosäule

Die Menge von Cl_2 war 224·7 mm (bei 43·7°), die des *CO* 343·6 mm (bei 43·7°). Der 6 Ohm, die Empfindlichkeit des Galvanometers rechts und links = 461 mm. Die und links: 1—2 190·4; 2—3 194·5; 3—4 194·5; 4—5 192·5; 5—6 192·5; 6—7 195; 7—8 193·5; 10—11 193·5; 11—12 194·5; 12—13 193·5; 13—14 193·5; 14—15 193·5. Die Es war leichter, das Bad auf dieser Temperatur konstant zu halten. Die Änderung

Nr.	$\pi' - \pi'' = dx$	$A - x$ (Cl_2)	$\log(A - x)$	$\log(A - x_1) - \log(A - x_2)$	$B - x$ (CO)	$\log(B - x)$
1	0	224·7	2·35160	0	343·6	2·53605
2	3·0×2	224·7	2·35160	0·01175	343·6	2·53605
3	2·0×2	218·7	2·33985	0·00802	337·6	2·52840
4	3·5×2	214·7	2·33183	0·01439	333·6	2·52323
5	2·5×2	207·7	2·31744	0·01059	326·6	2·51402
6	4·0×2	202·7	2·30685	0·01748	321·6	2·50732
7	1·0×2	194·7	2·28937	0·00449	313·6	2·49638
8		192·7	2·28488		311·6	2·49360
Nächsten Tag (Barom. 766 mm):						
9	7·5×2	185·7	2·26881	0·03658	304·6	2·48373
10	4·0×2	170·7	2·23223	0·02084	289·6	2·46180
11	4·1×2	162·7	2·21139	0·02246	281·6	2·44963
12	3·1×2	154·5	2·18893	0·01779	273·4	2·43680
13	3·0×2	148·3	2·17114	0·01794	267·2	2·42684
14	2·8×2	142 3	2·15320	0·01743	261·2	2·41697
15		136·7	2·13577		255·6	2·40756

Die in $COCl_2$ umgewandelte Menge

haft ist, anzunehmen, dass ein Gesetz, analog dem Faradayschen für die Elektrolyse, die chemische Kinetik im Licht beherrsche.

Anstatt des Auftretens einer Konstante in den letzten Spalten fallen die Werte $\frac{dx}{d\tau} \cdot 100$ von 25·2 auf 4·14 (in Tabelle 2) und von 40 auf 18·6 in (in Tabelle 3), und die Werte $\frac{dx}{d\tau} : \frac{(A - x)}{10^5}$ fallen von 50·9 auf 9·9 (in Tabelle 2) und von 205 auf 136 (in Tabelle 3). Besondere Beachtung verlangen die Kurven (1), (2), (3), (4) und (5) von Tabelle 2. Hier war eine grosse Menge Chlor und eine geringe Menge Kohlenoxyd angewendet; auf diese Weise wurden die Änderungen in der Menge des Kohlenoxyds vergrössert und in der des Chlors verringert, d. h. es ist die Änderung der Menge des nur wenig Licht absorbierenden Kohlenoxyds und nicht der Menge des stark absorbierenden Chlors, was in

Hosted by Google

Tabelle 3.

den 13. Dezember 1900. Badtemperatur 43·7°.

= 105 cm; vom Mittelpunkt des Quarzgefässes 66·5 cm.

mit dem Galvanometer verbundene Widerstand D war in diesem Falle 1 Ohm statt Stärke des Lichtes, das auch 105 cm von der Thermosäule entfernt war, betrug rechts 195. Am folgenden Tage wurde die Lichtstärke sorgfältiger konstant gehalten: 9—10 Temperatur des Bades war mit Ausnahme von 3, wo sie 43·95° betrug, immer 43·7°. des Barometerstandes (759 mm) war sehr gering und konnte vernachlässigt werden.

$\log(B-x_1) - \log(B-x_2)$	$\Sigma\log = [\log(A-x_1) - \log(A-x_2)] + [\log(B-x_1) - \log(B-x_2)]$	$\tau_2 - \tau_1$	$\frac{\Sigma\log}{\tau_2-\tau_1} . 10^5 = \frac{(A-B)\,k . 10^5}{2·3026}$	$\frac{dx}{d\tau} . 100$	$\frac{dx}{d\tau} : \frac{A-x}{10^5}$	$\frac{k . 10^7}{2·3026}$	Nr.
0	0	85′	0	0		0	1
0·00765	0·00410	25	16·4	24·0	110	13·8	2
0·00517	0·00285	17	16·7	23·5	110	14·0	3
0·00921	0·00518	18	28·8	38·9	187	24·2	4
0·00670	0·00389	15	25·8	33·3	164	21·7	5
0·01094	0·00654	20	32·7	40·0	205	27·5	6
0·00278	0·00171	6	28·5	33·3	173	24·0	7
							8
							9
0·02193	0·01465	83′	17·6	18·0	105	14·8	10
0·01217	0·00867	30	28·9	26·6	163	24·3	11
0·01283	0·00963	30	30·8	27·3	177	25·9	12
0·00996	0·00783	30	26·1	20·6	139	22·0	13
0·00987	0·00807	30	26·9	20·0	140	22·6	14
0·00941	0·00802	30	26·7	18·6	136	22·5	15

beträgt $\frac{88}{224·7} = 39·16\%$.

diesem Falle sich als die Hauptursache der raschen Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit erweist. Es geht hieraus hervor, dass nicht die von den Molekeln in der Zeiteinheit absorbierte Lichtmenge, sondern die Menge der reagierenden Substanzen die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, ohne Rücksicht darauf, welche Lichtmenge von den Molekeln absorbiert wird, vorausgesetzt, dass unter der Einwirkung des Lichtes die Atome und Molekeln diejenige Energiemenge erlangen, welche für sie nach Ablauf der „Induktionsperiode" charakteristisch ist. Mit anderen Worten: ein System, das zwei Mole Chlor und ein Mol Kohlenoxyd enthält, wird sich mit gleicher Geschwindigkeit umsetzen wie ein anderes, das ein Mol Chlor und zwei Mole Kohlenoxyd enthält, obwohl das erste System beinahe zweimal soviel Licht absorbiert als das zweite.

Hosted by Google

Tabelle 4.

CO und Cl_2 (Quarzgefäss; Versuch begonnen den

Entfernung des Acetylenlichtes von der Thermosäule

Die Menge des CO_2 betrug 287·8 mm (bei 43·7°), die des *CO* 359·4 mm (bei 43·7°).

druck etc. waren ebenso wie in Tabelle 3. Cl_2 und *CO* waren dieselben wie in

worden war, konnten nur ausserordentlich geringe

Nr.	$\pi' - \pi'' = dx$	$A - x$ (Cl_2)	$\log (A - x)$	$\log (A - x_1) - \log (A - x_2)$	$B - x$ (*CO*)	$\log (B - x)$
1	0	287·8	2·45909	0	359·4	2·55558
2	2·0 ?	287·8	2·45909	00303	359·4	2·55558
3 {		285·8	2·45606		357·4	2·55315
4	1·6			00244		
5	1·0	284·2	2·45362	00153	355·8	2·55121
6	1·0	283·2	2·45209	00153	354·8	2·54998
7		282·2	2·45056		353·8	2·54876
Nächsten Tag:						
8	1·0	282·2	2·45056	00154	353·8	2·54876
9	2·0	281·2	2·44902	00310	352·8	2·54753
10	3·0	279·2	2·44592	00470	350·8	2·54506
11	3·0	276·2	2·44122	00474	347·8	2·54133
12	3·0	273·2	2·43648	00479	344·8	2·53757
13		270·2	2·43169		341·8	2·53377

Der in $COCl_2$ umgewandelte Gesamtbetrag ist $\frac{17·6}{287·8} = 6·11\,\%$. Es ist

vier Kolumnen vorzugsweise zeigen kann, welches das Fundamentalgesetz ist, das

Die Induktions- und Deduktionsperioden der Energie des Systemes und die chemischen Induktions- und Deduktionsperioden im Licht.

Nachdem wir diejenigen Teile der Kurven betrachtet haben, für welche eine Geschwindigkeitskonstante festgestellt werden kann, betrachten wir nunmehr die Teile vor der Erreichung dieser Geschwindigkeitskonstante. Wenn wir von einem System wie Chlor und Kohlenoxyd ausgehen, so finden wir, dass anfangs während einiger Zeit überhaupt keine Verbindung stattfindet. Die Reaktion wird jedoch allmählich immer deutlicher wahrnehmbar und die Geschwindigkeit wird grösser, bis ein konstanter Wert für *k* erreicht ist. Es ist dies eine eigentümliche Erscheinung, welche Bunsen und Roscoe zuerst in dem Falle von Chlor und Wasserstoff beobachtet haben, und die von ihnen mit dem passenden Namen „Induktionsperiode" bezeichnet worden ist. Wenn nun, nachdem die Geschwindigkeitskonstante einige Zeit hindurch verfolgt worden ist, das Licht vom System entfernt wird, so wird die Reaktion plötzlich sehr langsam und hört bald völlig auf. Wird das

Hosted by Google

Tabelle 4.

13. Dezember 1900. Temperatur des Bades 43·7°.

= 105 cm, vom Mittelpunkt des Quarzgefässes 62·5 cm.
Die Empfindlichkeit des Galvanometers, die Temperatur des Bades, der Atmosphären-
Tabelle 3; aus der konzentrierten H_2SO_4, mit welcher das Cl_2 in das Gefäss gepresst
Spuren von Luft in das Gasgemisch gelangen.

$\log(B-x_1)$ $-\log(B-x_2)$	$-\Sigma\log =$ $-[\log(A-x_1)$ $-\log(A-x_2)]$ $+[\log(B-x_1)$ $-\log(B-x_2)]$	$\tau_2-\tau_2$	$\frac{-\Sigma\log}{\tau_2-\tau_1}\cdot 10^5 = \frac{(B-A)k\cdot 10^5}{2{\cdot}3026}$	$\frac{dx}{d\tau}\cdot 100$	$\frac{dx}{d\tau}:\frac{A-x}{10^5}$	$\frac{k\cdot 10^7}{2{\cdot}3026}$	Nr.
0	0	85′	*	*	*	*	1
0·00243	0·00060	25	2·4 ?	8·00 ?	28·0 ?	3·35 ?	2 3
0·00194	0·00050	35	1·43	4·57	16·1	2·00	4
0·00123	0·00030	15	2·00	6·66	23·5	2·79	5 6
0·00122	0·00031	20	1·55	5·00	17·7	2·17	7
0·00123	0·00031	83′	0·37	1·20	4·27	0·52	8
0·00247	0·00063	30	2·10	6·66	23·9	2·98	9
0·00363	0·00107	30	3·56	10·00	36·2	4·97	10
0·00376	0·00098	30	3·27	10·00	36·6	4·57	11
0·00380	0·00099	30	3·30	10·00	37·0	4·61	12 13

klar, dass bei so geringen Änderungen in den reagierenden Mengen keine der letzten
den Erscheinungen der Reaktionsgeschwindigkeit zu Grunde liegt.

System nach gewisser Zeit wiederum dem Licht ausgesetzt, so finden wir wieder zuerst eine Induktionsperiode, nach deren Ablauf dieselbe Geschwindigkeitskonstante erhalten wird. Dies zeigt, dass bei Entfernung des Lichtes die reagierenden Molekeln die Eigenschaften verlieren, die sie im Licht erhalten hatten, und allmählich in ihren alten Zustand zurückkehren, und dass bei wiederholter Belichtung die Molekeln und Atome jederzeit allmählich dieselben neuen Eigenschaften annehmen. Ausser der Induktionsperiode haben wir es also auch mit einer „Deduktionsperiode„ zu thun. Die Induktionsperiode ist demnach nicht notwendig an die Abwesenheit des Reaktionsproduktes geknüpft, sondern sie ist eine Periode, während welcher die Molekeln und Atome des Systems dauernd ihren Energiezustand, den sie im Dunkeln besessen hatten, ändern; und die Deduktionsperiode ist eine Periode, während welcher die Molekeln und Atome allmählich von ihrem Energiezustande im Lichte zu dem Zustande im Dunkeln zurückkehren. Die Eigenschaften der Induktions- und Deduktionsperiode verlangen jedoch noch

Hosted by Google

Tabelle 5.

CO und Cl_2 (Glaskugel; Versuch

Abstand des Acetylenlichtes von der Thermosäule:

Die Menge von Cl_2 = 388·27 mm bei 21·3° und 757·85 mm Barometerstand (22·9°);
2, 3, 4, 5 benutzt wurden, nur wurde das *CO* durch eine längere Säule von H_2SO_4
201—202; 5—6 201—202; 7—8 202; 8—9 202—202·5; 9—10 202; 10—11 202;
17—18 201, Kalibrierung wie bei den Kurven 1, 2, 3, 4, 5 = 263 mm (rechts

Nr.	$\pi' - \pi'' = dx$	$A - x$ (Cl_2)	$\log (A - x)$	$\log (A - x_1) - \log (A - x_2)$	$B - x$ (CO)	$\log (B - x)$
1		388·27	2·58915		350·68	2·54491
2	0	388·27	2·58915	0	350·68	2·54491
3	— 0·02	388·29	2·58916	0	350·70	2·54494
4	0·17	388·12	2·58896	00020	350·53	2·54473
5	0·51	387·61	2·58839	00057	350·02	2·54410
6	1·02	386·59	2·58725	00114	349·00	2·54283
Nächster Tag: Barometerstand 750·40 mm (21·7°), gefallen auf 748·55 (21·85°) bei 18;						
7		385·79	2·58635		348·20	2·54183
8	0·12	385·67	2·58622	00013	348·08	2·54168
9	3·03	382·64	2·58278	00344	345·05	2·53788
10	3·48	379·16	2·57882	00396	341·57	2·53348
11	2·38	376·78	2·57610	00272	339·19	2·53045
12	3·19	373·59	2·57239	00371	336·00	2·52634
13	3·55	370·04	2·56825	00414	332·45	2·52173
14	3·45	366·59	2·56417	00408	329·00	2·51720
15	1·99	364·60	2·56182	00235	327·01	2·51456
16	3·13	361·47	2·55807	00375	323·88	2·51038
17	1·79	359·68	2·55592	00215	322·09	2·50798
18	1·64	358·04	2·55393	00199	320·45	2·50576

Gesamtbetrag des gebildeten

weitere Betrachtung. Bei Wegnahme des Lichtes verschwindet rasch der Energiezustand der Atome und Molekeln, welcher diese fähig macht, in Reaktion zu treten, und die vorhandene Energie wird teils in Wärme, teils in chemische Aktion (soweit diese nach Entfernung des Lichtes noch stattfindet) umgesetzt.

Die Kurven (S. 310) zeigen aber, dass, während der chemische Vorgang nach kurzer Zeit aufhört oder aufzuhören scheint, eine beträchtliche Zeit erforderlich ist, um die Atome und Molekeln vollständig wieder in ihren alten Zustand zu versetzen, den sie vorher im Dunkeln besassen. So wurde zwischen der 1. und 2. Kurve (zwischen 7 und 8) das Licht 16 Stunden 48 Minuten entfernt, zwischen der 3. und 4. (47—48) 17 Stunden, zwischen der 4. und 5. (zwischen 63 und 64) nur 5 Minuten, während in der übrigen Zeit (39 Minuten) wieder Be-

Hosted by Google

Tabelle 5.

begonnen den 21. Juli 1901).

= 105 cm, von dem Mittelpunkte der Glaskugel 62·5 cm.
die Menge von CO = 350·68 mm. Die Gase sind dieselben, die bei den Kurven 1, getrocknet. Die Lichtstärke betrug: 1—2 202·5, 2—3 202·0, 3—4 201—202; 4—5 11—12 202; 12—13 201; 13—14 201; 14—15 201; 15—16 201; 16—17 201; und links). Barometerstand 757·85 (22·9°), gefallen auf 756·35 (22·7°).

$\log(B-x_1) - \log(B-x_2)$	$\Sigma \log = [\log(A-x_1) - \log(A-x_2)] - [\log(B-x_1) - \log(B-x_2)]$	$\tau_2 - \tau_1$	$\frac{\Sigma \log}{\tau_2 - \tau_1} . 10^6 = \frac{(A-B) K . 10^6}{2·3026}$	$\frac{dx}{dv} . 100$	$\frac{dx}{d\tau} . \frac{A-x}{10^5}$	$\frac{K . 10^7}{2·3026}$	Nr.
0	0	47′	0	0	0	0	1
0	0	48	0	0	0	0	2
00021	00001	149	0·07	0·11	0·03	0·02	3
00063	00006	69	0·87	0·74	1·91	0·20	4
00127	00013	24	5·42	4·25	11·0	1·44	5
							6
nach Aufhebung der Belichtung gefallen um 0·8 mm (berechnet).							
00015	00002	12′	1·67	1·00	2·59	0·44	7
00380	00036	47	7·66	6·45	16·86	2·04	8
00440	00044	40·5	10·87	8·59	22·66	2·89	9
00303	00031	19·5	15·90	12·20	32·40	4·23	10
00411	00040	28	14·29	11·40	30·50	3·80	11
00461	00047	30	15·67	11·84	31·96	4·17	12
00453	00045	30	15·00	11·50	31·42	4·00	13
00264	00029	16	18·13	12·44	34·10	4·82	24
00418	00043	25	17·20	12·52	34·60	4·57	15
00240	00025	15	16·67	11·94	33·20	4·43	16
00222	00023	15	15·33	10·94	30·56	4·08	17
							17

$$COCl_2 = \frac{29·51}{350·68} = 8·41\%.$$

lichtung erfolgte. Nichtsdestoweniger finden wir, dass nach etwa 17 Stunden die „Induktionsperiode" der 2. Kurve nicht einen gleich langsamen Verlauf zeigt wie in der 1. Kurve; nach der dritten Unterbrechung, um etwa dieselben 17 Stunden, war die Induktionsperiode fast vollständig die gleiche — beginnend mit ziemlich demselben Wert für k; dagegen kehrten die Gase während der vierten Unterbrechung (nur für die Dauer einiger Minuten) in so geringem Grade zu ihrem vorherigen Zustande im Dunkeln zurück, dass keine merkliche Änderung in dem Betrage der Geschwindigkeitskonstanten k festgestellt werden konnte. Wir finden so eine bemerkenswerte Analogie (wenn nicht eine reversible Identität) zwischen den Perioden der Induktion und der Deduktion. Setzt man das System anfangs dem Lichte aus, so wird die Lichtenergie eine beträchtliche Zeit durch das System absorbiert, ehe

Hosted by Google

die Atome und Molekeln einen solchen Energiezustand erreichen, dass die Reaktion Platz greifen kann; d. h. die Energie des Systems wächst anfangs beständig, obgleich keine chemische Wirkung zu Tage tritt. Wenn der chemische Vorgang merklich wird, setzt sich die Induktionsperiode fort, bis der neue Dauerzustand, wie er durch k repräsentiert wird, erreicht ist. Entfernt man das Licht, so hält die chemische Deduktions-

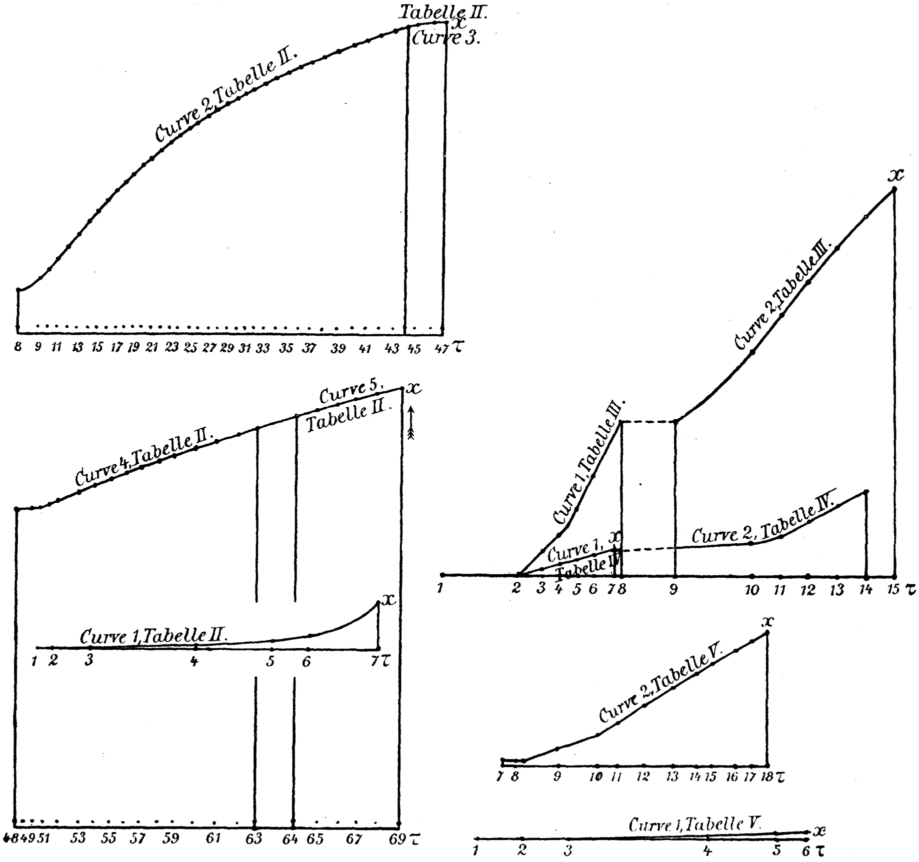


Fig. 8.

periode nur kurze Zeit an, aber es dauert lange, ehe die Atome und Molekeln die im Licht vor der chemischen Induktionsperiode erworbenen Eigenschaften völlig verloren haben, und diese allmähliche Verminderung der Energie des Systems ist wieder aus der chemischen Reaktionsfähigkeit nicht zu entnehmen. Die chemische Deduktionsperiode dauert jedoch kürzere Zeit als die chemische Induktionsperiode. Es ist klar, dass die oben gegebenen Kurven der Induktions und der

Deduktionsperiode nur den Betrag der chemischen Umwandlung wiedergeben, d. h. Kurven chemischer Induktion und Deduktion sind, nicht aber Kurven, welche das allmähliche Anwachsen und Abnehmen der Energie des Systems, wenn es dem Lichte ausgesetzt oder vom Lichte abgeschnitten wird, wiedergeben. Es giebt andere Methoden, durch welche die Änderung der Energie während der Perioden der Induktion und Deduktion bestimmt werden kann. Der Verfasser ist jetzt damit beschäftigt, die Gesetze bezüglich der Induktions- und Deduktionsperiode der Energie, worüber bisher nur qualitative Beobachtungen vorliegen, aufzufinden.

Was nun die chemischen Induktions- und Deduktionsperioden anbetrifft, so ist klar, dass, da die Reaktionsgeschwindigkeit den Gesetzen der Massenwirkung folgt, nachdem die an der Reaktion teilnehmenden Molekeln unter dem Einflusse des Lichtes konstante Werte ihrer chemischen Potentiale erreicht haben, dasselbe Gesetz der Massenwirkung das regulierende Prinzip für die Reaktionsgeschwindigkeit sein muss auch während irgend eines Momentes der chemischen Induktions- und Deduktionsperiode, d. h. die Geschwindigkeitskonstante k in Gleichung (3) wird sich nur während dieser Periode allmählich ändern, entsprechend den Änderungen der chemischen Potentiale etc. der reagierenden Substanzen.

Einfluss geringer Spuren von Luft und Wasser auf das Gemisch von reinem Chlor und Kohlenoxyd (und andere gasförmige Systeme).

Die Beimengung geringer Mengen von Luft hat einen stark verzögernden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bunsen und Roscoe fanden, dass dasselbe für eine Mischung von Chlor und Wasserstoff gilt, so dass dieser Einfluss für alle gasförmigen Systeme zu bestehen scheint.

Zwei Quarzgefässe wurden hintereinander gesetzt, beide evakuiert, genau in gleicher Weise behandelt und endlich gleichzeitig mit Kohlenoxyd von derselben Herkunft gefüllt. Auch das Chlor stammte von einer Entwickelung und hatte dieselbe konzentrierte Schwefelsäure passiert (die aus schon angegebenen Gründen nicht längere Zeit ganz luftfrei gehalten werden konnte), nur mit dem Unterschied, dass es zuerst in das hintere Gefäss und dann, nach etwa einer viertel Stunde, in das vordere Gefäss eingeführt wurde. Beide Gefässe wurden gleichzeitig im Thermostaten demselben Acetylenlicht ausgesetzt, aber die Geschwindigkeit der Verbindung von Chlor und Kohlenoxyd war beträchtlich geringer in dem vorderen Gefäss (während nach der Stellung das Gegenteil erwartet werden konnte).

Hosted by Google

(Siehe Kurven 1 und 2 von Tabelle 3 und 4.)

Die beschleunigende Wirkung von Wasserdampf auf den Reaktionsverlauf ist sehr bedeutend.

Dieselbe Glaskugel wurde mit Chlor und Kohlenoxyd (beide frisch hergestellt im Dunkeln) gefüllt. Das Chlor war in beiden Fällen genau dasselbe, d. h. gleich trocken; das frisch hergestellte Kohlenoxyd dagegen passierte in den zwei Versuchen verschieden hohe Schichten von Schwefelsäure in der Kugel S, indem bei dem zweiten Versuch die Kugel mehr geneigt wurde als in dem ersten. Die Schwefelsäure war in beiden Fällen dieselbe und war in der evakuierten Kugel erhitzt worden, bis sie vollkommen von Gas befreit war. Das frisch hergestellte Kohlenoxyd war so in dem einen Falle höchstwahrscheinlich ein wenig trockener als in dem anderen, und der Unterschied in der noch zurückgehaltenen Wassermenge konnte offenbar nur ausserordentlich gering sein. Der Unterschied in der Geschwindigkeit der Verbindung von Kohlenoxyd und Chlor erwies sich dagegen als sehr gross (siehe die Kurven der Tabelle 3).

Ein weiterer Versuch wurde in der Weise ausgeführt: Die Gase wurden in die Glaskugel mit gewöhnlicher luftfreier konzentrierter Schwefelsäure gebracht, gut geschüttelt, dann zwei Tage im Dunkeln gelassen und hierauf starkem Acetylenlicht ausgesetzt. Es konnte keine Reaktion nach mehreren Stunden festgestellt werden, aber Bestrahlung mit Sonnenlicht bewirkte die Verbindung der Gase, wenn auch sehr langsam. Da die konzentrierte Schwefelsäure das spezifische Gewicht 1·84 besass, enthielt sie ca. 2 % Wasser, und dieses musste (nach Regnault) noch immer einen gewissen, wenn auch äusserst kleinen Dampfdruck gehabt haben, so dass Wasserdampf nicht absolut ausgeschlossen war, und das mag der Grund sein, warum eine wenn auch ausserordentlich langsame Reaktion noch im Sonnenlicht eintreten konnte.

Je weniger Wasserdampf also zugegen ist, desto langsamer ist die Reaktion. Diese erfolgt in Gegenwart ausserordentlich geringer Mengen von Wasserdampf in der Mischung; geringe, anscheinend unmessbare Unterschiede in dem Betrag von Wasserdampf, zumal wenn dieser nur in kleinen Mengen vorhanden ist, bewirken grosse Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit.

Es ist zu bemerken, dass wir nicht grössere Mengen von Wasserdampf für unsere Versuche brauchen konnten, da Wasser das entstandene Karbonylchlorid unter Bildung von Kohlensäure und Chlorwasserstoff zersetzt.

Bunsen und Roscoe untersuchten ihre Mischung von Chlor und

Hosted by Google

Wasserstoff in Gegenwart von Wasser, das mit diesen Gasen gesättigt war. Pringsheim fand später, dass Chlor und Wasserstoff, wenn sie ganz trocken verwendet werden, sich überhaupt nicht verbinden. Diese Erscheinung glaubte Pringsheim in folgender Weise erklären zu können: Chlor und Wasserstoff verbinden sich nicht unmittelbar zu Chlorwasserstoff, sondern Chlor und Wasser bilden erst als Zwischenverbindung unterchlorige Säure (und Wasserstoff), welche mit Wasserstoff Chlorwasserstoff giebt, indem sie dieselben Molekeln Wasser in Freiheit setzt, welche nun wieder in Reaktion treten; d. h. statt des Vorganges:

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$$

erfolgen die beiden Reaktionen:

$$Cl_2 + H_2O = Cl_2O + H_2$$
$$Cl_2O + 2\,H_2 = 2\,HCl + H_2O.$$

Ich bezweifle die Richtigkeit dieser Erklärung aus folgendem Grunde: Es ist bekannt, dass Chlor und Wasser, wenn sie dem Licht ausgesetzt sind, nicht unterchlorige Säure, sondern Chlorwasserstoff bilden (Wittwer, Bunsen und Roscoe)[1]. Es bleibt auch noch die Schwierigkeit, dass auch andere Systeme die gleiche Eigentümlichkeit zeigen, erst in Gegenwart von Wasserdampf in Reaktion zu treten. Das System Chlor—Kohlenoxyd liefert ein Beispiel. Ebenso vereinigen sich Ammoniak und Chlorwasserstoff nicht, wenn sie völlig trocken sind; Kohlenoxyd und Sauerstoff explodieren im vollkommen trockenen Zustande nicht (Dixon); ganz trockenes Wasserstoffperoxyd wirkt nicht auf die photographische Platte ein (Russell). Es scheint aus diesem Grunde, dass wir es auch in gasförmigen Systemen mit einer Erscheinung zu thun haben, die in anderen Fällen „katalytische Wirkung“ genannt wird, bei welcher eine Reaktion beschleunigt oder hervorgerufen wird durch die Gegenwart fremder Stoffe, welche scheinbar oder thatsächlich nicht in die Reaktion eintreten, wie z. B. die zersetzende Wirkung von Platinschwarz auf Wasserstoffsuperoxyd u. s. w.

Die katalytische Einwirkung von Gasen auf die Reaktionsgeschwindigkeit in gasförmigen Systemen kann eingeteilt werden in eine „katalytische Wirkung mit beschleunigendem Einfluss“ (hierher gehört die oben erwähnte Einwirkung von Wasserdampf auf gasförmige Systeme) und in „katalytische Wirkung mit verzögerndem Einfluss (hierher ge-

---

[1]) Professor Dixon sprach in einer privaten Mitteilung eine bessere Vermutung aus, nämlich die, dass die Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor so darzustellen ist:

$$1.\quad Cl_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,HCl + \hat{O}_{\text{(nascens)}}$$
$$2.\quad \hat{O} + H_2 = H_2O.$$

Die erste Gleichung stellt einen umkehrbaren Vorgang dar.

hört die Einwirkung von Sauerstoff oder Luft auf die Systeme Chlor und Wasserstoff oder Chlor und Kohlenoxyd). Diese Einteilung ist allerdings von rein formaler Natur, und über das eigentliche Wesen der Erscheinung ist nichts bekannt.

Geschwindigkeit chemischer Reaktion und chemisches Gleichgewicht im Licht.

Nachdem es ausser Zweifel gesetzt worden ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht in homogenen Systemen von demselben Massenwirkungsgesetz beherrscht ist wie im Dunkeln, ist noch der Einfluss sowohl der Temperatur wie der Lichtstärke auf den Zahlenwert der Geschwindigkeitskonstante zu untersuchen, ferner die Beziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante und Wellenlänge monochromatischen Lichtes; und endlich ist die Untersuchung auf heterogene Systeme auszudehnen, die durch andere Grundprinzipien reguliert werden. Dies soll Gegenstand weiterer Forschungen von seiten des Autors sein.

Andererseits zeigt die Lösung des Problems betreffs der chemischen Kinetik im Licht offenbar mit völliger Gewissheit, dass das Massenwirkungsgesetz, welches das chemische Gleichgewicht in homogenen Systemen im Dunkeln beherrscht, notwendig auch für dieses Gleichgewicht im Licht gilt. Es ist sehr bemerkenswert, dass wir nichts von einem reversiblen System wissen, in welchem die beiden entgegengesetzten Reaktionen nicht im Dunkeln, wohl aber im Licht stattfänden. Jedoch wir kennen Systeme, in denen eine Reaktion im Dunkeln erfolgt und im Licht modifiziert wird, während die Gegenreaktion nur im Licht stattfindet, z. B.:

$$\begin{array}{lcl} 2\,AgCl \text{ (in Lösung)} & \rightleftarrows & Ag_2 \text{ (oder } Ag_2Cl\text{) in Lösung} + Cl_2 \text{ in Lösung} \\ \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ AgCl \text{ fest} & & Ag_2 \text{ (oder } Ag_2Cl\text{) fest.} \end{array}$$

Hier, in dem homogenen Systeme, wird einerseits Silberchlorid durch das Licht in Silber und Chlor oder in Silbersubchlorid und Chlor (die Frage ist gegenwärtig noch unentschieden) zersetzt, andererseits vereinigen sich Chlor und Silber (oder Silbersubchlorid) im Dunkeln unter Bildung von Silberchlorid, und diese Vereinigung tritt offenbar auch im Licht ein (obgleich wahrscheinlich mit einer anderen Geschwindigkeit). Möge das Volum der Lösung v sein. Für die erste Reaktion im Licht gilt gemäss dem oben gefundenen Gesetz:

$$\frac{dx}{d\tau} = c\,\frac{(A-x)^2}{v^2},$$

wo $\frac{A-x}{v}$ die Konzentration der Molekeln des in Lösung befindlichen Silberchlorids zur Zeit τ bedeutet (so gering die Löslichkeit auch ist); $\frac{x}{v}$ ist die Konzentration des Chlors sowohl wie des entstandenen Silbers in Lösung; c ist die Geschwindigkeitskonstante, welche mit der Stärke und Zusammensetzung des durch das System hindurchgehenden Lichtes veränderlich ist. Für die zweite, im Dunkeln stattfindende Reaktion gilt nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\left(\frac{dx}{d\tau}\right)' = c'\left(\frac{x}{v}\right)^2.$$

Hier ist c' die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von Silberchlorid. Im Licht hat diese Konstante einen anderen (wenn auch wenig abweichenden) Wert c'', da Chlor und Silber im Dunkeln und im Licht sich in verschiedenen Energiezuständen befinden. Hieraus folgt, wenn im Licht Gleichgewicht herrscht, oder wenn keine weitere Änderung der Massen eintritt:

$$\frac{dx}{d\tau} - \left(\frac{dx}{d\tau}\right)' = 0; \quad c\frac{(A-x)^2}{v^2} - c''\frac{x^2}{v^2} = 0; \quad \frac{(A-x)^2}{x^2} = \frac{c''}{c} = K.$$

Das heisst: Wir müssen für den Gleichgewichtspunkt eine Konstante K erhalten, welche die das reversible System bildenden Stoffmengen reguliert, und zwar in Bezug auf die Änderungen des Volums oder der Konzentrationen oder der Partialdrucke der Stoffe, da beide entgegengesetzten Reaktionen eine besondere Geschwindigkeitskonstante vor dem Gleichgewicht besitzen. Obgleich diese Notwendigkeit der Existenz einer Gleichgewichtskonstante nicht anzuzweifeln ist, so erscheint es doch sehr wünschenswert, die Gleichgewichtskonstante K in einem reversiblen System an den veränderlichen Mengen direkt nachzuweisen, wie es für die Geschwindigkeitskonstante von uns geschehen ist. Unglücklicherweise ist kein homogenes System bekannt, wo eine solche Prüfung mit Erfolg ausgeführt werden könnte. Es ist hier an die ungeheuren Schwierigkeiten zu erinnern, denen man in diesem Gebiete begegnet, sogar wenn scheinbar so einfache Reaktionen, wie die Verbindung von Kohlenoxyd und Chlor, oder von Chlor und Wasserstoff quantitativ zu untersuchen sind. Der Verfasser ist gegenwärtig mit solchen Versuchen beschäftigt, die Gleichgewichtskonstante direkt zu prüfen, nicht sowohl um eine neue Bestätigung des Gesetzes zu gewinnen, als um die höchst interessante thermodynamische Beziehung zu erforschen, welche einerseits zwischen der Gleichgewichtskonstante, der Reaktionswärme im Licht und der absoluten Temperatur, andererseits zwischen der Gleich-

Hosted by Google

gewichtskonstante und der Lichtstärke besteht. Die Bemühungen des Verfassers in dieser Richtung werden, wenn sie zu sicheren Ergebnissen geführt haben, später veröffentlicht werden.

II. Theoretischer Teil[1]).

4. Theorie des Zusammenhanges zwischen der in ein System eingeführten Energie elektrischer Wellen oder des Lichtes und der chemischen Energie, Wärmeenergie, mechanischen Energie u. s. w. dieses Systems.

A. Die folgenden Erörterungen gelten, wie der Verfasser glaubt, für elektrische Wellen und Licht gleichzeitig, da beide Ätherwellen mit einer grossen Zahl gemeinsamer Eigenschaften darstellen. Das weisse Licht besteht bekanntlich aus Licht von verschiedenen Wellenlängen, und obgleich die Wirkung des Lichtes von verschiedener Wellenlänge auf ein chemisches System in quantitativer Hinsicht ungleich ist, so unterscheiden sich doch die Strahlen verschiedener Wellenlänge in qualitativer Beziehung nicht voneinander. Genau genommen lassen sich die verschiedenen Teile des Spektrums nicht nach der Wellenlänge in „chemische“ und „Wärme“strahlen sondern. Sie wirken alle „chemisch“ und bringen alle Wärmewirkungen hervor, und wenn die chemische Wirkung an der einen Stelle des Spektrums ein Maximum, in einem anderen Gebiet ein Minimum ist, so hängt dies nicht nur von der Wellenlänge des Lichtes ab, sondern auch von der Natur des chemischen Systems selbst. Sir William Abney hat gezeigt, dass sogar die roten und ultraroten Teile des Spektrums noch die Fähigkeit besitzen, chemische Zersetzungen hervorzurufen (Subchlorid des Silbers?). Ebenso können vom Standpunkt der elektromagnetischen Lichttheorie die elektrischen Wellen nicht von den Lichtwellen scharf geschieden und in einer besonderen Kategorie untergebracht werden, da beide Ätherwellen von derselben Natur sind. Wir dürfen bestimmt erwarten, dass elektrische Wellen, wenn sie in ein chemisches System eingeführt werden, ebenso wie Lichtwellen, fähig sind, Erscheinungen hervorzurufen, die mit der Änderung des chemischen Potentials verknüpft sind, sogar wenn Erscheinungen chemischer Dissociation oder Association etc. nicht un-

[1]) Dieser Teil ist nur in kurzem Auszuge mit Teil I der Royal Society mitgeteilt worden. Ich möchte hier auf die sehr interessante Arbeit von Herrn Luther, Diese Zeitschr. **30**, 628 (1899) hinweisen, auf die Herr Professor van't Hoff die Güte hatte meine Aufmerksamkeit hinzulenken, und in welcher manche von den hier abgeleiteten Konzeptionen, wenn auch auf anderen Grundlagen, entwickelt sind.

Hosted by Google

mittelbar zu beobachten sind, so dass es sich nur darum handelt, das geeignete Gebiet und die geeigneten Methoden zur erfolgreichen Illustration auszuwählen.

In dieser Veröffentlichung will der Verfasser hauptsächlich Betrachtungen mitteilen, die sich auf die obige experimentelle Untersuchung beziehen; die Erörterung anderer Fragen bleibt einer künftigen Untersuchung vorbehalten.

Die Gleichgewichtsbedingung für ein homogenes System (im Dunkeln) ist die folgende:

$$dE = t d\eta - p d v + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 \ldots . + \mu_n dm_n \geqq 0.$$

(Gibbs, Gleichung 12).

Nehmen wir an, dass das obige homogene System mit unabhängigen Variablen (d. h. ohne chemische Wirkung der Stoffe aufeinander) im Dunkeln sich im Gleichgewicht befindet. Dieses System sei nun irgend einer konstanten Lichtquelle ausgesetzt, sagen wir dem Licht, das ein vollkommen schwarzer Körper ausstrahlt, wenn er auf die zum Beginn der Emission erforderliche Temperatur erhitzt wird, oder dem Licht einer anderen Quelle von derselben Stärke und Zusammensetzung, oder einer konstanten Quelle elektrischer Wellen. Nehmen wir ferner an, das System sei immer von der Lichtquelle gleich weit (aber beliebig) entfernt, so dass die Stärke des auf das System fallenden Lichtes stets dieselbe bleibt. Die Schicht des homogenen Systems sei sehr dünn, oder die Absorption des Lichtes durch das gegebene System sei so gering, dass die Intensität des auf die verschiedenen vertikal zu den Lichtstrahlen gestellten Ebenen fallenden Lichtes praktisch dieselbe ist.

Wenn das System mit unbhängigen Variablen vom Licht bestrahlt wird, so absorbiert es zunächst mehr oder weniger Lichtenergie. Da keine Energie in der Natur verloren geht, so muss das absorbierte Licht notwendig in irgend eine andere Energieform übergehen. Da es sich nicht nur in Wärme (Molekularwirkung) umsetzt, sogar wenn keine sichtbare chemische Reaktion Platz greift, so muss es sich mit Notwendigkeit in eine Form kinetischer Energie der in den Molekeln enthaltenen Atome umsetzen. Vom molekularmechanischen Gesichtspunkt aus hat das zu bedeuten, dass unter dem Einfluss des Lichtes der in der Form von Atomenergie in den Molekeln vorhandene Arbeitsbetrag zunimmt.

Da jedes System, auch ein solches, in welchem das Licht keine chemische Umwandlung hervorruft, beständig Licht absorbiert, solange es bestrahlt wird, da ferner der Absorptionskoëffizient einer Substanz unabhängig von der Zeit der Bestrahlung ist, und da keine Energie in

der Natur verloren gehen kann, so gelangen wir zu der folgenden Schlussfolgerung: Entweder ist das System fähig, eine unbegrenzte Menge Energie von irgend einer Lichtquelle aufzuspeichern, wenn es nur unbegrenzt lange bestrahlt wird, was eine Unmöglichkeit ist, oder, wenn das Licht sich in Wärme und in die neue kinetische Energie der Atome umwandelt, so ist das Verhältnis der in Wärme verwandelten Lichtmenge zu der in Atombewegung umgesetzten nicht konstant. Das führt weiter zu dem Schluss, dass, wenn wir ein System mit unabhängigen Variablen haben, die neue Schwingungsenergie der Atome in den Molekeln, wie sie durch das Licht verursacht wird, unter gegebenen Bedingungen allmählich zu einem Maximum ansteigt, jenseits dessen das Licht keinen weiteren Zug auf die Atome ausübt, und die gesamte Lichtmenge, die dann noch durch das System absorbiert wird, setzt sich völlig in Wärme um.

Dieser Maximalbetrag der neuen kinetischen Energie, der in dem System bei gegebenen Gleichgewichtsbedingungen aufgenommen wird, ist so für jeden Stoff ein völlig definierter. Er ist für jeden Stoff des Systems direkt proportional seiner Menge oder Masse in dem System, und jede von den Substanzen erhält ihre eigenen besonderen neuen Bewegungseigenschaften, ein neues (zusätzliches) Potential.

Die obige Beziehung verlangt, da sie allgemeiner und fundamentaler Art ist, eine unmittelbare experimentelle Bestätigung und sollte nicht nur mittelbar, durch eine Kette weiterer Schlüsse (betreffend Reaktionsgeschwindigkeit etc.) nachgewiesen werden. Der Verfasser hat eine solche Bestätigung mit Erfolg unternommen. Zwei Platten von demselben Metall (Fig. 9), verbunden mit dem Galvanometer und eingetaucht in eine leitende Flüssigkeit, sind besonders hergerichtet und derart behandelt, dass ihre elektromotorische Kraft im Dunkeln beinahe $= 0$ ist. Eine von den Platten wird dann dem Licht ausgesetzt, während die andere im Dunkeln gehalten wird. Man erhält einen Ausschlag des Galvanometers (Becquerel, Minchin, Bose und meine eigenen Versuche). Diese Erscheinungen sind jedenfalls von sehr

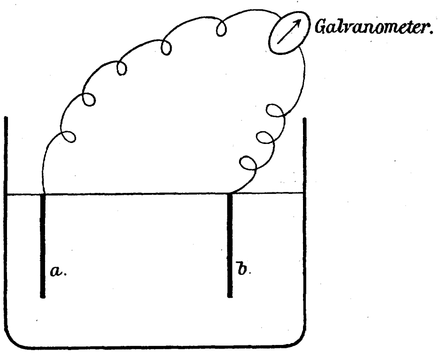


Fig. 9.

komplizierter Beschaffenheit; so viel Versuche ausgeführt wurden, so viel verschiedene Kurven (nach Verlauf und Form) wurden erhalten. Nach vielen fruchtlosen Bemühungen gelang es jedoch, durch sorgfältigere Versuchsanordnung und besonders vermöge der glücklicherweise vorhandenen konstanten Lichtquelle, die zahlreichen Kurvenformen auf zwei zu reduzieren, die in Wirklichkeit eine darstellen, und so zu dem sehr erwünschten allgemeinen Gesetz zu gelangen. Dieses bestätigt die obigen Entwickelungen, die zunächst gegeben wurden, um die Gesetze der chemischen Statik und Dynamik im Licht in allen Einzelheiten zu erläutern, nämlich:

1. Es existiert nicht nur eine elektrische Störung, die durch das Licht hervorgebracht wird, immer wieder auftritt und oft verschwindet, sondern die Platte im Licht nimmt immer allmählich (indem sie eine Induktionsperiode durchmacht) konstante neue Eigenschaften an; eine konstante neue elektromotorische Kraft ist entstanden, welche an der photographierten Kurve als eine Linie parallel zu der im Dunkeln erhaltenen sichtbar ist. Dieses allgemeine Ergebnis wurde aus Dutzenden von photographierten Kurven erhalten.

2. Die elektromotorische Kraft ist direkt proportional der Lichtstärke und eine Funktion der Zusammensetzung des Lichtes.

Darnach sind in der obigen Gleichung (12) neue Glieder $\lambda_1 dm_1$, $\lambda_2 dm_2 \ldots \lambda_n dm_n$ hinzuzufügen, um die neue kinetische Energie darzustellen, die durch das Licht in den verschiedenen Komponenten des Systems hervorgerufen wird.

Eine weitere Erwägung führt zu dem Schlusse, dass diese Änderung in der Energie des Systems unter der Einwirkung des Lichtes nicht ohne Einfluss bleiben kann auf die Entropie des Systems. In der allgemeinen Gleichung (12) ist $td\eta$ die Wärmeenergie des Systems, und da dieselbe nicht nur aus molekularer, sondern auch aus Atombewegung besteht, so kann sie nicht dieselbe bleiben, wenn die Atombewegung in den verschiedenen Molekeln des Systems sich unter dem Einfluss des Lichtes ändert. Wir sind auch im stande, diese *a priori* gemachte Konzeption zu prüfen. Wir führen zu diesem Zwecke einen Kreisprozess bei konstanter Temperatur aus, indem wir uns des folgenden Systems — Ag_2 (oder Ag_2Cl) $+ Cl_2 = 2AgCl$ bedienen. Bekanntlich verbindet sich Ag_2 (oder Ag_2Cl) und Cl_2 im Dunkeln vollständig zu $AgCl$. Weiter ist bekannt, dass $AgCl$ unter der Einwirkung des Lichtes sich zersetzt entweder in Ag_2 und Cl_2 oder in Ag_2Cl und Cl_2 (diese Frage

ist noch unentschieden); wird daher $AgCl$ in einem geschlossenen Gefäss dem Licht ausgesetzt, so findet eine Zersetzung statt, bis gerade so viel $AgCl$ in der Zeiteinheit aus Ag_2 (oder Ag_2Cl) und Cl_2 gebildet wird, als sich unter der Einwirkung des Lichtes in Ag_2 (oder Ag_2Cl) und Cl_2 zersetzt; das System ist dann in einem Gleichgewichtszustande: $Ag_2(Ag_2Cl) + Cl_2 \rightleftarrows 2AgCl$.

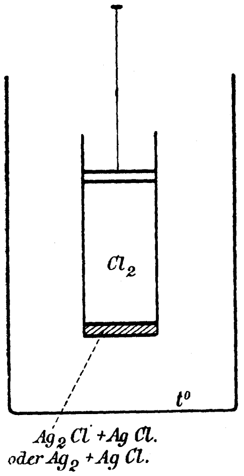


Fig. 10.

Nehmen wir nun an, wir hätten bei der Temperatur t das System Ag_2 (oder Ag_2Cl) $+ Cl_2 = 2AgCl$, dem Licht ausgesetzt, im Gleichgewicht. Dasselbe befinde sich in einem Cylinder (Fig. 10) mit einem Stempel, der reibungslos verschiebbar sei und einen Druck auf das darin befindliche Gas Cl_2 ausübe, das dem Drucke des Cl_2 gleich ist, während Ag_2 und $AgCl$ oder Ag_2Cl und $AgCl$ in fester Form vorhanden seien. Die Menge von Cl_2 sei 1 g Mol.

Wir führen nun den folgenden isothermen Prozess aus:

1. Wir entfernen das Licht; Cl_2 verbindet sich mit Ag_2 (oder Ag_2Cl), indem es 2 g-Mole $AgCl$ giebt. Während dieses Vorganges sei die von dem Stempel gegen das System geleistete Arbeit $pv = RT$; Apv ist sehr nahe $= 2$ Kal., die an das System abgegeben werden: die Verbindungswärme im Dunkeln ist W_d, sie wird genommen von dem System.

2. Wir setzen nun das System dem Licht aus. Es nimmt Energie auf vom Licht, und die kinetische Energie, die während der Reaktion aufgebraucht wird, sei E_l; wenn L das licht-kinetische Äquivalent der Wärme bedeutet, so wird LE_l während der Reaktion im Licht an das System abgegeben. Während dieses Vorganges wird 1 g-Mol Cl_2 gebildet, welches Cl_2, $AgCl$, Ag_2 (oder Ag_2Cl) im Gleichgewicht hält; die von dem System geleistete Arbeit ist $-pv = -RT$; $-Apv = -2$ Kal.; die Dissociationswärme im Licht ist W_l, sie wird an das System abgegeben. Das System ist so wieder in den Anfangszustand zurückgekehrt; daher gilt: $-W_d + W_l + LE_l = 0$; d. h.: die Wärmetönung derselben Reaktion ist bei gleicher Temperatur im Licht nicht dieselbe wie im Dunkeln. Ist W_d negativ, so ist $W_l < W_d$; ist W_d positiv, so ist $W_l > W_d$. Nun ist in der Gleichung:

$$dE = td\eta - pdv$$

Hosted by Google

$dt\eta$ die (positive oder negative) Wärmemenge, die von dem System aufgenommen wird, wenn es von einem Zustande in den anderen übergeht. Daher ist bei gleicher Temperatur t der Betrag im Licht $td\eta'$ oder W_l verschieden von $td\eta$ oder W_d im Dunkeln.

Ferner kann die Bestrahlung des Systems mit Licht kaum ohne eine Änderung in der mechanischen Energie $p\,dv$ des Systems stattfinden, namentlich wenn chemische Umwandlungen in demselben erfolgen. Es ist jedoch nicht unmöglich, dass dies auch dann sogar der Fall ist, wenn keine chemische Umsetzung in dem System erfolgt, so gering auch diese Änderung in dem Betrag von pdv sein möge, unter Berücksichtigung des Umstandes, dass der Gasdruck bei konstantem Volum sich ändern muss mit der Änderung der kinetischen Energie der Atome und Molekeln. So nimmt unsere frühere Gleichung für das Gleichgewicht eines Systems mit unabhängigen Variablen, wenn es dem Licht oder der Einwirkung elektrischer Wellen ausgesetzt wird, und wenn die durch das absorbierte Licht entwickelte Wärme von dem System entfernt wird (sagen wir durch das umgebende Bad von konstanter Temperatur), die folgende Form an:

$$dE + dE_1 = dE' = t'd\eta' - p'dv' +$$

$$\text{(A)} \qquad + \begin{Bmatrix}(\mu_1' dm_1')\\(\lambda_1' dm_1')\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}(\mu_2' dm_2')\\(\lambda_2' dm_2')\end{Bmatrix} \cdots + \begin{Bmatrix}(\mu_n' dm_n')\\(\lambda_n' dm_n')\end{Bmatrix} \geqq 0.$$

Hier bedeutet E' die Gesamtenergie des Systems im Licht, η' seine Entropie, v' das Volum, $t'\eta'$ die Wärmeenergie, $p'v'$ die mechanische Energie im Licht, $(\mu_1' m_1')$, $(\mu_2' m_2')$ ... $(\mu_n' m_n')$ ist seine chemische Energie und $(\lambda_1' m_1')$, $(\lambda_2' m_2')$ ... $(\lambda_n' m_n')$ die neue kinetische Energie, die in den Komponenten des Systems unter der Einwirkung des Lichtes angesammelt worden ist. Der Zusammenhang zwischen den Gliedern $(\lambda_1' dm_1')$ ... $(\lambda_n' dm_n')$ und $(\mu_1' dm_1')$ ... $(\mu_n' dm_n')$ verlangt jetzt eine besondere Erörterung.

Was ist unter der Energie zu verstehen, die sich in den Atomen und Molekeln bei der Bestrahlung mit Licht ansammelt? Es ist eine thermodynamische Notwendigkeit, dass das von dem (hier als dünne Schicht gedachten) System absorbierte Licht sich in eine andere Form von kinetischer Energie der Atome umwandelt, und dass zugleich diese neue Energie der Gesamtmenge jeder Komponente proportional ist, d. h. dass die neu geschaffene Energie von der Form $(\lambda_1' dm_1')$ ... $(\lambda_n' dm_n')$ ist. Dadurch wird jedoch die Natur dieser kinetischen Energie selbst nicht aufgedeckt. Ein Blick auf die obige Gleichung (A) zeigt, dass mehr als eine Interpretation der Glieder $(\lambda_1' dm_1')$ ... $(\lambda_n' dm_n')$ möglich

Hosted by Google

ist, und diese Auslegungen hängen völlig davon ab, wie die letzte Natur der in den Atomen und Molekeln unter der Einwirkung des Lichtes angesammelten Energie verstanden wird.

Eine Auffassung ist die, dass die licht-kinetischen Potentiale (λ_1') $(\lambda_2') \ldots (\lambda_n')$ ihrer Natur nach identisch sind mit den chemischen Potentialen (μ_1') $(\mu_2') \ldots (\mu_n')$. In diesem Falle heisst das, dass die in den Atomen unter dem Einfluss des Lichtes aufgespeicherte Energie $(\lambda_1' dm_1') \ldots (\lambda_n' dm_n')$ nichts anderes ist als die chemische Energie; das bedeutet, dass unter der Einwirkung des Lichtes die chemischen Potentiale von allen und denselben Substanzen immer wachsen (einfach von einem Wert zum anderen). Nach dieser Auffassung wandelt sich die Lichtenergie, wenn sie von einem System absorbiert wird, immer in chemische Energie um, soweit sie nicht zur Wärmeenergie wird.

Diese Auffassungsweise würde den Vorteil gewähren, uns zu befähigen, bei der Betrachtung derjenigen Systeme, in welchen die Variablen gegenseitige Abhängigkeit zeigen, sogleich die Gesetze zu erkennen, welche die zwei wesentlichen Gebiete der chemischen Statik und der chemischen Dynamik unter der Wirkung des Lichtes regieren müssen (und die oben experimentell gefunden wurden), allein sie hat geringe Überzeugungskraft für Systeme mit unabhängigen Variablen, wo keine chemische Umsetzung zu erkennen ist. Hierher gehören wichtige Erscheinungsgebiete, wie Absorption, Dispersion, Refraktion, Fluorescenz etc., für welche die Annahme beinahe zum Postulat wird, dass die von den Molekeln und Atomen aufgenommene Lichtenergie sich nicht nur in chemische Energie umsetzt, sondern dass auch eine Energie *sui generis* in den Molekeln und Atomen unter der Einwirkung des Lichtes entsteht. Bei ihrer mechanisch kinetischen Erklärung der obigen Erscheinungen haben Stokes, Helmholtz, Lommel und andere angenommen, dass das Licht, wenn es durch ein System hindurchgeht, neue periodische Schwingungsbewegungen der Atome oder Molekeln erzeugt, welche denen der Ätherwellen des Lichtes selbst ähnlich sind (diese Art von neuer Energie kann wohl „licht-kinetische Energie der Atome oder Molekeln“ genannt werden). Da die theoretischen Untersuchungen der obigen Erscheinungsgebiete auf der Basis der obigen mechanischen Anschauungen ohne Zweifel grosse Erfolge gezeitigt haben, indem sie in zahlreichen experimentellen Arbeiten ausgedehnte Bestätigung gefunden haben, so ist es nur zweckdienlich, dass bei einer Betrachtung vom thermodynamischen oder energetischen Gesichtspunkt aus die gebildeten Vorstellungen womöglich in Einklang mit den Entwickelungen von Stokes, Helmholtz und anderen gebracht werden. Der Verfasser hat

Hosted by Google

versucht, eine mehr unmittelbare experimentelle Entscheidung über diesen Fundamentalpunkt zu finden, und er glaubt, dies in folgender Weise erreicht zu haben: Wenn die Einwirkung des Lichtes lediglich in dem Wachstum des chemischen Potentials ihren Ausdruck fände, so würde der unter dem Einfluss des Lichtes erzeugte galvanische Strom gemäss den Gleichungen von Gibbs (S. 503):

$$v'' - v' = \alpha_a(\mu_a' - \mu_a'') \quad \text{und} \quad v'' - v' = \alpha_g(\mu_g'' - \mu_g')$$

immer in einer Richtung gehen. Der Verfasser findet, dass dieselben metallischen Platten in verschiedenen Medien einmal einen Strom von der belichteten zu der verdunkelten Platte, das andere Mal in entgegengesetzter Richtung geben, und auch, dass verschiedene Metallplatten in demselben Medium Ströme in entgegengesetzten Richtungen liefern.

Hieraus schliesst der Verfasser, dass die neue kinetische Energie der Atome, die unter dem Einfluss des Lichtes zustandekommt, sich nicht in chemische Energie allein umwandelt, sondern in chemische Energie und gleichzeitig in eine licht-kinetische Energie *sui generis.* Mit anderen Worten: Die Ausdrücke $(\lambda_1' dm_1') \ldots (\lambda_n' dm_n')$ müssen in zwei Teile zerlegt werden: $n_1' dm_1'$, $n_2' dm_2' \ldots n_n' dm_n'$ (chemische Energie) und $\lambda_1' dm_1' \ldots \lambda_n' dm_n'$ (kinetische Energie *sui generis,* für welche wir füglich den Ausdruck „licht-kinetische Energie" behalten können, wobei $\lambda_1', \lambda_2' \ldots \lambda_n'$ die licht-kinetischen Potentiale sind); die licht-kinetischen Potentiale sind wie bei der Gravitation an dieselben Komponenten gebunden, aber nicht identisch mit der chemischen Energie.

Die für das verdunkelte System gültige Gleichung:

$$dE = t d\eta - p dv + \mu_1 dm_1 \ldots \mu_n dm_n \geqq 0$$

wandelt sich so für das belichtete System um in die andere:

$$dE' = t' d\eta' - p' dv' + \mu_1' dm_1' + \lambda_1' dm_1' \ldots + \mu_n' dm_n' + \lambda_n' dm_n' \geqq 0. \quad \text{(A)}$$

Hier ist $(\mu_1') + n_1' = \mu_1' \ldots, (\mu_n') + n_n' = \mu_n'$ etc.; die Werte von μ', λ' sind eine Funktion der Intensität des Lichtes, seiner Zusammensetzung, der Natur der Bestandteile, des umgebenden Mediums u. s. w.

Die Wirkung des Lichtes auf die Perioden der Induktion und Deduktion und auf andere Eigenschaften der Materie.

Da es das durch ein System hindurchgehende Licht ist, welches die neue licht-kinetische Energie der Atome und die neue zusätzliche chemische Energie der Molekeln des Systems hervorbringt, und da dies ein zeitlicher Vorgang ist, so folgt, dass es eine thermodynamische Notwendigkeit ist, dass alle Systeme ohne Ausnahme (da alle Systeme Licht absorbieren), solche mit unabhängigen Variablen der Zusammen-

Hosted by Google

setzung ebenso wie solche mit abhängigen Variablen, zu ihrem neuen Zustand maximaler kinetischer Energie gelangen, indem sie zunächst eine Periode gradweiser Annäherung an denselben durchlaufen. Diese Periode wird „Induktionsperiode" genannt.

Experimenteller Beleg.

1. Eine solche Induktionsperiode finden wir, wenn (in der schon beschriebenen Anordnung) Licht auf die eine von zwei Platten aus demselben Metalle einwirkt, während die andere im Dunkeln gehalten wird. In dem hier angeführten Falle haben wir ein System mit unabhängigen Variablen der Zusammensetzung, wobei keine chemische Reaktion Platz greift, obgleich ein allmähliches Anwachsen der chemischen und eine Erzeugung und ein Anwachsen der licht-kinetischen Energie unzweifelhaft anzunehmen ist, da, wenn das chemische Potential an den beiden Flächen dasselbe bliebe, keine elektromotorische Kraft entstehen könnte. Wir können dies die Induktionsperiode der Energie nennen.

2. Eine solche Induktionsperiode finden wir auch bei den Systemen mit abhängigen Variablen der Zusammensetzung, d. h. wo eine chemische Reaktion stattfindet. Es war oben gefunden, dass die Geschwindigkeitskonstante der Verbindung von CO und Cl_2 allmählich anwächst, bis sie ihren konstanten Wert erreicht. Bunsen und Roscoe beobachteten zuerst die Erscheinung der „chemischen Induktion" bei ihrer Untersuchung über die Verbindung von Chlor und Wasserstoff unter konstanten Bedingungen. Die Erscheinung ist jedoch von verwickelterer Beschaffenheit, als Bunsen und Roscoe erkannten. Wir haben es hier mit zwei Perioden zu thun: die eine ist die der energetischen Induktion, die andere die der chemischen Induktion, die schon von Bunsen und Roscoe gefunden wurde. Thatsächlich tritt gewöhnlich die chemische Verbindung bei der Bestrahlung mit Licht nicht sofort ein, sondern das System durchläuft zunächst eine latente Periode, während deren auch durch die empfindlichsten Mittel keine chemische Reaktion nachzuweisen ist, aber ein allmähliches Wachstum der Energie in Form von chemischer Energie und kinetischer Energie *sui generis* findet unzweifelhaft in derselben Weise statt wie in dem oben erwähnten Falle der metallischen Platten. Wenn die angesammelte Energie gross genug ist, um die Verbindung der Atome in den Molekeln zu lockern, so tritt eine neue chemische Anordnung zwischen den Atomen ein, und die chemische Induktionsperiode beginnt. In dem Masse, als fernerhin Lichtenergie durch das System absorbiert wird, wachsen auch chemisches wie licht-kinetisches Potential, die Geschwindigkeit der Reaktion

Hosted by Google

nimmt zu (Periode der chemischen Induktion), bis, wie schon erwähnt, von dem Lichte kein weiterer Zug mehr auf die Atome in den Molekeln ausgeübt wird, und die Impulse der Ätherwellen die Atome und Molekeln an dem Aufgeben ihres Zustandes maximaler Energie hindern. Es ist wohl möglich, sich vorzustellen, dass das Verhältnis des Betrages der Lichtenergie, der in chemische Energie umgewandelt wird, zu dem in licht-kinetische Energie *sui generis* umgesetzten Betrage nicht immer dasselbe bleibt, und dies kann die Thatsache erklären, dass es einer bestimmten Zeit bedarf, ehe die chemische Induktion beginnt. Aber während beider Perioden — der energetischen und der chemischen Induktionsperiode — müssen die chemischen und die licht-kinetischen Potentiale sich gleichzeitig verändern, wie aus der Thatsache ersichtlich ist, dass bei metallischen Platten augenblicklich eine elektromotorische Kraft erhalten wird, wenn man die eine Platte dem Licht aussetzt.

Ausser der Periode der Induktion muss auch eine Periode chemischer Deduktion in gleicher Weise betrachtet werden. Diese ist ebenso wie die Induktionsperiode eine thermodynamische Notwendigkeit. Wenn das Licht von dem System entfernt wird, und die maximale kinetische Energie der Atome nicht länger durch die Impulse der Ätherwellen aufrecht erhalten wird, braucht sich die neue kinetische Energie der Atome, die im Licht entstanden ist, allmählich auf, d. h. die Atome und die Molekeln kehren früher oder später in ihren alten Zustand, den sie im Dunkeln besassen, zurück. In welcher Weise geschieht dies? Wenn das System aus unabhängigen Komponenten besteht, so wandelt sich die neue kinetische Energie offenbar in Wärme um. Dies finden wir bei den oben erwähnten metallischen Platten, und diese Periode, während deren das chemische Potential der vorher dem Licht ausgesetzten Platte allmählich seinen früheren Wert annimmt, wobei ihr lichtkinetisches Potential allmählich verschwindet, kann passend die „Deduktionsperiode“ der Energie genannt werden. Wenn dann wieder unter dem Einfluss des Lichtes eine chemische Reaktion in dem System stattfindet, die vorher im Dunkeln nicht vor sich ging, so wird die bei der Belichtung erworbene kinetische Energie bei der Entfernung des Lichtes sich teilweise durch die chemische Reaktion im Dunkeln während der chemischen Deduktionsperiode aufbrauchen, und teilweise in Wärme verwandeln. Diese Periode der Deduktion ist naturgemäss ebenso ein zeitlicher Vorgang wie der Induktionsprozess; sie repräsentiert in gewissem Umfange die Umkehrung der Induktion, d. h. während dieser Periode fällt die unter der Einwirkung des Lichtes erworbene kinetische Energie allmählich von ihrem Maximum auf Null. Experimentelle Belege für die

Hosted by Google

Deduktionsperiode sind in der vorhergehenden Untersuchung über die Geschwindigkeit der Verbindung von CO und Cl_2 gegeben worden. Wie in dem Falle der Induktionsperiode müssen wir auch hier unterscheiden zwischen zwei Perioden: der „chemischen“ Deduktionsperiode, die bei Wegnahme des Lichtes beginnt und gewöhnlich nur kurze Zeit andauert (die Reaktion hört auf), und der bedeutend längeren „energetischen“ Deduktionsperiode. Obgleich die chemische Reaktion in dem System sehr bald abbricht, befindet es sich doch noch in einem besonderen Energiezustande und kehrt nur allmählich zu seinem früher im Dunkeln besessenen Energiezustand zurück. Dies wurde vom Verfasser an der Länge der Induktionsperioden bei neuer Belichtung des Systems $CO + Cl_2$ gezeigt. Wie in dem Falle der Induktionsperiode nehmen die erlangte neue chemische und die licht-kinetische Energie gleichzeitig während der zwei Deduktionsperioden ab. Es kann jedoch sein, dass das Verhältnis der nach der Belichtung zurückbleibenden neu erlangten chemischen Energie zu der neu erlangten licht-kinetischen Energie während der Deduktionsperiode nicht immer dasselbe ist. Die Induktionsperiode und die Deduktionsperiode sind offenbar in gleicher Weise zu finden, ob die chemische Reaktion sowohl im Licht wie im Dunkeln, nur mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgt (H_2O_2), oder ob sie nur im Licht eintritt ($CO + Cl_2$ oder $H_2 + Cl_2$). Es folgt ferner, dass, wenn nach abgelaufener Deduktionsperiode das System wieder dem Licht ausgesetzt wird, dasselbe abermals eine Induktionsperiode durchzumachen hat, und dass nach Beendigung der Belichtung eine neue Deduktionsperiode eintreten muss. Ferner folgt für die Dauer der Induktionsperiode, d. h. bevor das konstante Maximum der kinetischen Energie erreicht ist, dass, je länger das System der Induktion ausgesetzt war, desto länger die Deduktionsperiode dauert, durch die das System in den alten Zustand zurückkehrt, und dass, nachdem die Induktionsperiode vorüber ist, und der Zustand maximaler Energie herrscht, die Deduktionsperiode immer dieselbe Zeit anhält, wie lange auch das System belichtet sein mag; ebenso auch, dass, je weniger das System den alten Zustand erreicht hat, d. h. je weniger vollständig die Deduktionsperiode abgelaufen ist, desto kürzer die Induktionsperiode bei neuer Belichtung sein muss; es ist auch klar, dass sowohl Induktions- wie Deduktionsperioden naturgemäss von der chemischen Zusammensetzung des Systems zu verschiedenen Zeiten und der Intensität und Wellenlänge der Ätherschwingungen abhängen müssen. Alle diese Einzelfolgerungen, welche sich hier mit Notwendigkeit aus rein thermodynamischen Betrachtungen ergeben, finden ihre experimentelle Bestätigung in der vorausgehenden

Hosted by Google

Untersuchung, und Ergänzungen hierzu hinsichtlich des Verhaltens metallischer Platten sollen bei passender Gelegenheit veröffentlicht werden[1]).

Da die Einführung des Lichtes in ein System mit unabhängigen Variablen der Zusammensetzung in jedem Falle dessen chemische Potentiale und damit die chemische Energie verändert, so ist es klar, dass alle solche physikalische und chemische Erscheinungen, welche in irgend einer Weise von den chemischen Potentialen der Bestandteile des Systems abhängen, wie die elektromotorische Kraft, Oberflächenspannung u. s. w. ebenfalls eine Änderung bei der Belichtung des Systems erfahren. Da alle diese Erscheinungen durch die Änderung der chemischen Potentiale der Komponenten entweder verändert oder erst erzeugt werden, so folgt, dass sie unter der Einwirkung des Lichtes sich in gleicher Weise verändern wie die chemischen Potentiale, d. h. sie haben alle unter der Wirkung des Lichtes ihre Perioden der Induktion und Deduktion, mit allen oben erwähnten Eigentümlichkeiten derselben, und erreichen sämtlich nach Ablauf der Induktionsperiode einen konstanten Wert, der der maximalen Änderung der kinetischen Energie, die unter dem Einfluss des Lichtes erfolgt, entspricht.

Chemische Statik und Dynamik unter der Einwirkung des Lichtes.

Es erübrigt noch zu sehen, welches die für das Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit gültigen Resultate sind, wenn jeder Bestandteil des Systems nicht nur ein (neues) chemisches Potential, sondern auch ein licht-kinetisches Potential besitzt.

Integrieren wir die Gleichung:

$$dE - dE_1 = dE' = t'd\eta' + p'dv' + \mu_1' dm_1' + \lambda_1' dm_1' \cdots + \mu_n' dm_n' + \lambda_n' dm_n' \quad (1)$$

unter der Voraussetzung, dass die Menge oder Masse der gegebenen

[1]) Die Untersuchung des Verhaltens metallischer Platten ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Der Verfasser hat seine diesbezüglichen Versuche beendigt, wartet aber zunächst die Veröffentlichung der Arbeit von Professor Bose, der ebenso wie Becquerel und Minchin vor ihm mit metallischen Platten gearbeitet hat, ab, ehe er seine Ergebnisse, die, wie er glaubt, unter verbesserten Versuchsbedingungen und zum erstenmal mit einer konstanten Lichtquelle ausgeführt worden sind, veröffentlicht. Da die Ergebnisse des Verfassers sämtlich sehr einfach, aber die von Prof. Bose, soweit dem Verfasser bekannt ist, sehr verwickelt sind, und insbesondere da die leitenden theoretischen Auffassungen des Herrn Prof. Bose von denen des Verfassers sich ganz unterscheiden, so ist es erwünscht, zuerst genau zu wissen, wie sich seine Resultate zu denen von Prof. Bose verhalten werden.

Hosted by Google

Schicht oder des Systems mit unabhängigen Variablen der Zusammensetzung von Null auf einen endlichen Wert ansteigt, während die Natur und der Zustand des Systems gleich bleibt, so erhalten wir:

$$E + E_1 = E' = t'\eta' - p'v' + (\mu_1' + \lambda_1')\, m' \cdots + (\mu_n' + \lambda_n')\, m_n'. \quad (2)$$

Differenzieren wir diese Gleichung in allgemeinster Weise:

$$dE' = t'\, d\eta' + \eta'\, dt' - p'\, dv' - v'\, dp' + (\mu_1' + \lambda_1')\, dm_1 + \\ + m_1 d(\mu_1' + \lambda_1') \ldots (\mu_n' + \lambda_n')\, dm_n' + m_n' d(\mu_n' + \lambda_n'),$$

und subtrahieren von dieser Gleichung (1), so erhalten wir:

$$\eta'\, dt' - v'\, dp' + m_1'\, d\mu_1' + m_1'\, d\lambda_1' \cdots + m_n'\, d\mu_n' + m_n'\, d\lambda_n' = 0. \quad (3)$$

Hier haben wir eine Beziehung zwischen $2n + 2$ Variablen t', p', $\mu_1' \ldots \mu_n'$, $\lambda_1' \ldots \lambda_n'$. Ist diese Beziehung bekannt, so ist es auch die Gleichung betreffs η_1', v_1', $m_1' \ldots m_n'$, die Funktionen derselben Variablen sind, und wir haben insgesamt $n + 2$ solche unabhängige Gleichungen. Hier ist jedoch $d\mu$ nicht unabhängig von $d\lambda$. Allgemeine Betrachtungen über die Gleichgewichtsbedingungen eines chemischen Systems im Licht führen zu dem Schluss, dass für dieses die Temperatur, der Druck und die Summe der chemischen und licht-kinetischen Potentiale aller Bestandteile durch das ganze System konstant sein muss. Daher gilt:

$$\mu_1' + \lambda_1' = c_1' \qquad \mu_n' + \lambda_n' = c_n'. \quad (\gamma)$$

Wir haben so im ganzen $2n + 2$ Gleichungen für die $2n + 2$ Variablen t', p', μ_1', $\lambda_1' \ldots \mu_n$, λ_n', und diese geben mit (2) insgesamt $2n + 3$ bekannte Gleichungen, während die Gesamtzahl der Variablen E', η', t', p', v', μ_1', λ_1', $m_1' \ldots \mu_n'$, λ_n', $m_n' = 3n + 5$.

Besteht das System nur aus einem Stoffe, so erhält die Gleichung (3) die Gestalt:

$$\eta'\, dt' - v'\, dp' + m_1'\, d\mu_1' + m_1' d\lambda_1' = 0.$$

Gleichungen (3) und (γ) geben die Änderung der Temperatur, oder des Druckes oder des chemischen oder des licht-kinetischen Potentials oder einiger dieser Faktoren, mit der Änderung von einer oder mehreren Variablen, während die übrigen Variablen konstant bleiben.

In dem Falle eines Gasgemisches haben wir allen Grund anzunehmen, dass Energie, Druck, Dichte $\left(E', p' \text{ und } \frac{m'}{v'}\right)$, Temperatur, Entropie und Potentiale jedes einzelnen Gases dieselben sind wie ohne die Anwesenheit der übrigen Gase, vorausgesetzt, dass die Gase nicht aufeinander chemisch reagieren. Es ist dies eine Erweiterung des Daltonschen Gesetzes von den Drucken auf die übrigen thermodynamischen Faktoren. Demnach ist die Änderung der Temperatur oder der chemischen Potentiale oder der licht-kinetischen Potentiale jedes Gases

Hosted by Google

in Abhängigkeit von der Änderung aller übrigen Faktoren dieselbe, als wenn das System nur aus dem gegebenen Gase bestände.

Machen wir von den Funktionen ψ', x', ζ' Gebrauch, die Gibbs bei der Behandlung heterogener unbelichteter Systeme eingeführt hat, so erhalten wir schliesslich, indem wir $E + E_1 - t' d\eta = \psi'$ setzen:

$$- t' d\eta' - v' dp' + m_1' d\mu_1' + m_1' d\lambda_1' \cdots + m_n' d\mu_n' + m_n' d\lambda_n' = 0. \quad (4)$$

Setzen wir $E + E_1 + p' v' = x'$, so erhalten wir:

$$\eta' dt' + p' dv' + m' d\mu_1' + m_1' d\lambda_1' \cdots + m_n' d\mu_n' + m_n' d\lambda_n' = 0. \quad (5)$$

Setzen wir $E + E_1 - t' \eta' - p' v' = \zeta'$, so erhalten wir:

$$- t' d\eta' + p' dv' + m_1' d\mu_1' + m_1' d\lambda_1' \cdots m_n' d\mu_n' + m_n' d\lambda_n = 0. \quad (6)$$

Die Gleichungen (3), (4), (5), (6) sind die Fundamentalgleichungen von Gibbs, modifiziert für den Fall, dass jeder Bestandteil zwei Potentiale enthält.

Aus Gleichung (1) ergiebt sich ferner:

$$\mu_1' + \lambda_1' = \left(\frac{dE + dE_1}{dm_1'}\right) \eta', \; v', \; m_2' \cdots m_n'. \quad \text{(i)}$$

D. h., wenn wir annehmen, dass zu einer gegebenen homogenen Menge eine unendlich kleine Menge von m_1 zugefügt wird, ohne dass die Homogenität verloren geht, und dass die Entropie im Licht, das Volum und die übrigen Substanzen konstant bleiben, dann ist die Summe der chemischen und der licht-kinetischen Potentiale der eingeführten Substanz gleich dem Verhältnis der durch diese Einführung verursachten Zunahme der Energie E und der Energie E_1 (durch das Licht im System hervorgerufen), zu der eingeführten Menge dm_1' [1]).

Es ist weiter klar, wenn eine chemische Reaktionsgleichung zwischen den Einheiten der Substanzen des Systems $n_1 A_1 + n_2 A_2 \ldots = n_3 A_3 \ldots$ (i') existiert, wo A_1, A_2, $A_3 \ldots$ die Einheiten der verschiedenen Stoffe, und n_1, n_2, $n_3 \ldots$ Zahlen bedeuten, und wenn die von Gibbs in dem Falle eines Potentials gegebene Begründung auch für unseren Fall mit zwei Potentialen Gültigkeit hat, dass dann auch folgende Beziehung besteht:

$$n_1 (\mu'_{A_1} + \lambda'_{A_1}) + n_2 (\mu'_{A_2} + \lambda'_{A_2}) \cdots = n_3 (\mu_{A_3}' + \lambda_{A_3}') \ldots \quad \text{(i'')}$$

Kehren wir jetzt zur Betrachtung der Gleichung (3) zurück, zunächst

[1]) In gleicher Weise haben wir:

$$\mu_1' + \lambda_1' = \left(\frac{d\psi'}{dm_1'}\right) t_1' v_1' m_2' \cdots m_n'$$

$$\mu_1' + \lambda_1' = \left(\frac{dx'}{dm_1'}\right) \eta_1' p_1' m_2' \cdots m_n'$$

$$\mu_1' + \lambda_1' = \left(\frac{d\zeta'}{dm_1'}\right) t_1' p_1' m_2' \cdots m_n'.$$

Hosted by Google

für den Fall, dass das System nur aus einem gasförmigen Stoffe besteht. Die Gleichung nimmt zunächst die Gestalt an: $\eta' dt' - v' dp' + m_1' d\mu_1' + m_1' d\lambda_1' = 0$. Hier bedeuten $\eta' dt'$, $v' dp'$, $m' d\mu'$, $m' d\lambda'$ die Änderungen in der thermischen, mechanischen, chemischen und licht-kinetischen Energie der Gesamtmasse des Systems. Wir können natürlich diese Masse in beliebigen Einheiten ausdrücken. Nehmen wir als Einheit ein g-Mol eines Gases, weil dies eine einfache Anwendung der Gasgesetze erlaubt und auch im Einklange mit Form und Inhalt chemischer Reaktionsgleichungen ist, die aus vielen Gründen endgültige Annahme gefunden haben. Die Gesamtmasse des Gases sei m_1 g-Mole. Dann ist die gesamte chemische Energie $= \mu_1' \mathrm{m}_1'$, und die obige Änderung derselben $= m_1' d\mu_1'$; die gesamte licht-kinetische Energie ist $= m_1' \lambda_1'$, und die Änderung derselben $= m_1' d\lambda_1'$; die gesamte mechanische Energie beträgt $p'v' = m_1' Rt'$ oder nahezu $= m_1'.2$ Kal. [da $(p_1' v_1')$ für 1 g-Mol $= Rt'$], und die obige Änderung derselben ist $v'dp' = v'd\left(\frac{m_1' Rt'}{v'}\right)$, wo v' das Gasvolum darstellt; η' ist für die Gesamtmasse $= m_1'\left(\frac{h'}{t'} + k_1'\right)$, wenn $(d\eta')$ für 1 g-Mol $= \frac{dh' \text{ (von einem g-Mol)}}{t'}$ und (η') für dieselbe Menge $= \frac{h'}{t'} + k_1'$, wo k_1' eine Integrationskonstante ist.

So erhalten wir statt (3):

$$m_1'(d\mu_1' + d\lambda_1') = m_1' R dt' + Rt' dm_1' - m_1' Rt' d \log v' - m'h' d \log t' + k' dt'$$

und:
$$\mu_1' + \lambda_1' = Rt' + Rt' \log \frac{m'}{v'} - h' \log t' + k_1' t' + k_1''$$

(k_1'' ist eine andere Integrationskonstante).

Wir sind nun zu der Annahme berechtigt, dass in dem Falle von Gasgemischen Daltons Gesetz im weiteren Sinne gilt, nämlich nicht nur für $E = \Sigma(E)$, $p = \Sigma(p)$, $\eta = \Sigma(\eta)$, $\psi = \Sigma(\psi)$, $x = \Sigma(x)$, wie von Gibbs angegeben, sondern auch für das chemische und das licht-kinetische Potential jedes Gases in dem Gemisch.

Haben wir nun eine chemische Reaktionsgleichung in g-Molekülen: n_1 Molek. von $A_1 + n_2$ Molek. von $A_2 = n_3$ Molek. von A_3, und $n_1(\mu_1' + \lambda_1') + n_2(\mu_2' + \lambda_2') = n_3(\mu_3' + \lambda_3')$, so folgt hieraus, dass:

$$n_1\left[Rt' \log \frac{m_1'}{v'} + (R + k_1')t' - h_1' \log t' + k_1''\right]$$
$$+ n_2\left[Rt' \log \frac{m_2'}{v'} + (R + k_2')t' - h_2' \log t' + k_2''\right]$$
$$= n_3\left[Rt' \log \frac{m_3'}{v'} + (R + k_3')t' - h_3' \log t' + k_3''\right].$$

Oder:

$$\log \frac{\left(\frac{m_1'}{v'}\right)^{n_1}\left(\frac{m_2'}{v'}\right)^{n_2}}{\left(\frac{m_3'}{v'}\right)^{n_3}} = \frac{1}{Rt'}\left[(n_3 k_3' - n_1 k_1' - n_2 k_2')t' - (n_2 + n_1 - n_3)Rt' + (n_1 h_1' + n_2 h_2' - n_3 h_3')\log t' + (n_3 k_3'' - n_1 k_1'' - n_2 k_2'')\right] \quad (\Omega).$$

D. h. die Thatsache, dass jede Komponente zwei Potentiale statt eines einzigen hat, beeinträchtigt nicht die Form der für das chemische Gleichgewicht erhaltenen Gleichung.

Der Ausdruck $\left(\frac{m_1}{v'}\right)^{n_1} \cdot \left(\frac{m_2}{v'}\right)^{n_2} : \left(\frac{m_3}{v'}\right)^{n_3}$ giebt die Beziehung zwischen den Konzentrationen der gasförmigen Stoffe, ausgedrückt in g-Molen auf die Volumeinheit, die unter der Einwirkung des Lichtes auf einander chemisch reagieren, gemäss dem Gesetz der Massenwirkung in homogenen Systemen; $(n_1 h_1' + n_2 h_2' - n_3 h_3') \log t' + (n_3 k_3' - n_1 k_1' - n_2 k_2')$ stellt die Differenz zwischen der thermischen Energie von n_1 g-Molek. der Substanz $A_1 + n_2$ g-Molek. von A_2 und der thermischen Energie ihres Reaktionsproduktes (n_3 g-Mole von A_3) im Licht (bei gegebener Intensität und Zusammensetzung), d. h. die Reaktionswärme (Q_L) im Licht, wenn n_1 Mole von $A_1 + n_2$ Mole von A_2 sich umwandeln in n_3 Mole von A_3; $n_3 k_3'' - n_1 k_1'' - n_2 k_2'' = k''''$ ist eine Konstante; $-(n_1 + n_2 - n_3) Rt'$ ist die durch oder gegen das System geleistete Arbeit während dieser Umwandlung im Licht, und t' ist die absolute Temperatur.

So zeigt eine Betrachtung der Gleichungen von Gibbs unter veränderten Bedingungen (d. h. wenn jede Komponente unter der Einwirkung des Lichtes ausser seinem modifizierten chemischen Potential noch ein licht-kinetisches Potential erhält), dass die Beziehung zwischen dem Logarithmus von $\left(\frac{m_1'}{v'}\right)^{n_1} \cdot \left(\frac{m_2'}{v'}\right)^{n_2} : \left(\frac{m_3'}{v'}\right)^{n_3}$ oder dem Logarithmus der chemischen Gleichgewichtskonstante homogener Systeme im Licht, der Reaktionswärme bei der Umwandlung von $n_1 A_1 + n_2 A_2$ in $n_3 A_3$, der von dem System oder gegen dasselbe während der Reaktion geleisteten äusseren Arbeit und der absoluten Temperatur dieselbe bleibt und im Licht demselben Gesetz wie im Dunkeln folgt; d. h. ein System, welches sich im Dunkeln im Gleichgewicht befindet, geht bei der Belichtung in eine neue Gleichgewichtslage über, hat eine neue Gleichgewichtskonstante, eine neue Reaktionswärme u. s. w., jedoch der Zusam-

Hosted by Google

menhang zwischen dem Logarithmus der Gleichgewichtskonstante, der Reaktionswärme, der absoluten Temperatur wird dessenungeachtet durch dasselbe Gesetz beherrscht. Da verschiedene Lichtstärken und verschiedene Wellenlängen in ungleicher Weise auf die Werte der chemischen und licht-kinetischen Potentiale u. s. w. einwirken, so werden sie offenbar auch die Werte der verschiedenen Glieder der Gleichung Ω in ungleichem Masse verändern.

Haben wir also ein umkehrbares System $n_1 A_1 + n_2 A_2 \rightleftarrows n_3 A_3$ und eine Gleichung für das belichtete System $n_1(\mu_1' + \lambda_1') + n_2(\mu_2' + \lambda_2') = n_3(\mu_3 + \lambda_3)$ statt $n_1\mu_1 + n_2\mu_2 = n_3\mu_3$ für das unbelichtete, so hängt es von den Werten der einzelnen Potentiale aller Komponenten ab, in welcher Richtung das Gleichgewicht sich verschiebt. Dasselbe ist der Fall, wenn das System aus einem Licht von bestimmter Intensität und Zusammensetzung in ein Licht von anderer Intensität oder Zusammensetzung gebracht wird; der Gleichgewichtspunkt ist unter gegebenen Bedingungen immer ein fest bestimmter.

Eine kurze briefliche Notiz von Professor van't Hoff führt mich zu der Überzeugung, dass ein allgemeines „Prinzip des beweglichen Gleichgewichts“ für das Licht in derselben Weise aufgestellt werden kann, wie dies von van't Hoff für die Wärme geschehen ist. Ich bin nicht sicher, dass es dies war, was van't Hoff meinte. In den Systemen $CO + Cl_2 = COCl_2$, $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$, ist es das Chlor, welches am meisten Licht absorbiert. Haben wir ein System CO, Cl_2, $COCl_2$ oder H_2, Cl_2, $2\,HCl$ im Dunkeln, so findet keine Reaktion statt; bei der Belichtung jedoch wird $COCl_2$ oder HCl gebildet, d. h. das System verschiebt sich nach der rechten Seite der Reaktionsgleichung. Wiederum in dem System $AgCl = Ag + Cl$ ist es das Chlorsilber, das am meisten Licht absorbiert, und das Licht hat die Wirkung, $AgCl$ in seine Bestandteile zu zerlegen, und nicht das Gegenteil. Da alle Substanzen Licht absorbieren, so gelangen wir zu dem Schluss, dass „jede Art von Gleichgewicht zwischen zwei Zuständen der Materie, wenn das System bei konstant gehaltenem Volum belichtet wird, sich nach der Richtung verschiebt, welche einer grösseren Absorption von Licht entspricht.“ van't Hoffs entsprechendes Gesetz für die Wärme lautet bekanntlich: Jede Art von Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Zuständen der Materie (System) verschiebt sich bei Erwärmung auf höhere Temperatur in der Richtung, welche mit Absorption von Wärme verknüpft ist.

Aus dem Obigen lässt sich ein weiterer Schluss ziehen betreffs des Einflusses, welchen die Intensität des Lichtes und seine Zusammen-

Hosted by Google

setzung auf die Gleichgewichtslage haben muss. Je grösser die Lichtstärke, je grösser der Einfluss einer bestimmten Wellenlänge auf die Bestandteile des Systems, desto grösser ist die maximale kinetische Energie, die in den Atomen und Molekeln angesammelt wird, und man darf erwarten, dass die Substanz, welche am meisten Licht absorbiert, auch ein grösseres Wachstum in den Werten der Potentiale zeigt, d. h. je grösser die Zunahme der Lichtstärke u. s. w. ist, in desto stärkerem Masse wird das System nach rechts verschoben: es wird mehr $AgCl$ zersetzt. In dem Falle von $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ und $CO + Cl_2 = COCl_2$, wo die Zersetzung von $COCl_2$ und von HCl im Licht jedenfalls verschwindend gering ist, weist dies auf ein Anwachsen der Geschwindigkeit der Verbindung von CO und Cl_2, oder von H_2 und Cl_2 hin, den Thatsachen entsprechend.

Welches ist der genaue Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante und der Lichtstärke? Dies ist ein Problem, das eine lange, unermüdliche und beschwerliche experimentelle Untersuchung verlangt. Der Verfasser ist im Begriffe, eine schrittweise Annäherung an die Lösung dieses Problems zu versuchen. Ausgehend von dem Studium der einfachsten Fälle des Gleichgewichts, nämlich von der Wirkung der Lichtstärke auf metallische Platten von der oben erwähnten Art, war der Verfasser vermöge des Besitzes einer konstanten starken Lichtquelle im stande, festzustellen, dass die elektromotorische Kraft, welche in gleicher Weise wie die Gleichgewichtskonstante die maximale Arbeit zum Ausdruck bringt, in diesem Falle der Lichtstärke direkt proportional ist. Es ist jedoch noch eine genauere Prüfung der erhaltenen Resultate auf erweiterter experimenteller Basis notwendig, die möglicherweise noch diese Folgerung in geringem Umfange modifizieren könnte, und die einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleibt.

Kehren wir zu der Gleichung (Ω) zurück, so ergiebt sich weiter, dass, wenn während der Reaktion keine Arbeit von dem System oder gegen dasselbe geleistet worden ist, d. h. bei konstantem Volum, $(n_2 + n_1 - n_3)Rt' = 0$, und die genannte Wärmeenergie des gegebenen Gases kann (wenigstens annähernd) $= C_s t'$ gesetzt werden, wobei C_s die spezifische Wärme des Gases im Licht bei konstantem Volum bedeutet; nach Vereinigung der Konstanten erhalten wir statt (Ω):

$$(\Omega') \qquad \log \frac{\left(\frac{m_1'}{v'}\right)^{n_1} \cdot \left(\frac{m_2'}{v'}\right)^{n_2}}{\left(\frac{m_3'}{v'}\right)^{n_3}} = \frac{1}{R}\left(k'' + B \log t' - \frac{A}{t'}\right).$$

Durch Differenzierung nach t' wird gefunden:

$$\frac{d\left[\dfrac{\log\left(\dfrac{m_1'}{v'}\right)^{n_1}\cdot\left(\dfrac{m_2'}{v'}\right)^{n_2}}{\left(\dfrac{m_3'}{v'}\right)^{n_3}}\right]}{dt'}=$$

$$=\frac{(n_3k_3''-n_1k_1''-n_2k_2'')+(n_1c_1+n_2c_2+n_3c_3)\,t'}{Rt'^2}=\frac{A+Bt'}{Rt'^2}.$$

Dies ist die Gleichung von van't Hoff; d. h. die Änderung des Logarithmus der chemischen Gleichgewichtskonstante in homogenen (gasförmigen) Systemen mit der Änderung der Temperatur muss im Licht demselben Gesetz folgen wie im Dunkeln.

Bei konstanter Temperatur nimmt Ω oder Ω' folgende Gestalt an;

$$(\Omega'') \qquad \left(\frac{m_1'}{v'}\right)^{n_1}\cdot\left(\frac{m_2'}{v'}\right)^{n_2}:\left(\frac{m_3'}{v'}\right)^{n_3}=\text{konst.}$$

D. h. das Massenwirkungsgesetz muss streng gelten für ein Gleichgewicht in homogenen Systemen, wenn das Gleichgewicht unter der Einwirkung des Lichtes sich auf einen anderen Punkt einstellt. Dies ist genau das, was der experimentelle Teil dieser Arbeit ergeben hat.

Die obige Gleichung $(\Omega)''$ kann für homogene Systeme in üblicher Weise zerlegt werden in zwei Gleichungen für zwei entgegengesetzt gerichtete Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)'=c'\left(\frac{m_1'}{v'}\right)^{n_1}\left(\frac{m_2'}{v'}\right)^{n_2} \quad \text{und:} \quad \left(\frac{dx}{dt}\right)''=c''\left(\frac{m_3'}{v'}\right)^{n_3}.$$

Beide werden im Gleichgewichtszustande gleich, d.h. die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, die hervorgerufen (oder beeinflusst) wird durch die in das System eingeführte Lichtenergie, folgt im Licht demselben Gesetz wie im Dunkeln, wo die Reaktion vermöge der inneren andauernden und untrennbaren Eigenschaften der Materie, die wir chemische Affinität oder chemische Potentiale nennen, zustandekommt. Dies ist gerade das Hauptresultat der vorliegenden Arbeit. Es zeigte sich, dass für das in ein System eingeführte Licht kein dem Faradayschen analoges Gesetz gilt.

Die vom Verfasser erhaltenen Resultate führten ihn also allmählich zu der Überzeugung, dass die von einer äusseren Quelle in ein System eingeführte Lichtenergie nicht in ähnlicher Weise auf dasselbe einwirkt wie die hinein geschickte elektrische Energie, und dass die oben wieder-

Hosted by Google

gegebenen Vorstellungen über die Wirkungsweise des eingeführten Lichtes dem Sachverhalt entsprechen, umsomehr, als sie eine rationelle und eingehende Erklärung der Erscheinungen an belichteten Metallplatten, sowie der Erscheinungen der Induktion und Deduktion geben, die sonst von einer geheimnisvollen und verwickelten Natur erscheinen.

Zum Schlusse fühle ich mich veranlasst, den Leitern des Davy-Faraday-Laboratoriums der Royal-Institution meinen Dank dafür auszusprechen, dass sie mir gestattet haben, von den vorzüglichen Einrichtungen dieses Laboratoriums Gebrauch zu machen; insbesondere danke ich Herrn Dr. Ludwig Mond, der durch seine gütige Unterstützung mich in den Stand gesetzt hat, diese Arbeit zu unternehmen und durchzuführen, und der durch seine wertvollen Ratschläge bei vielen Gelegenheiten sehr wesentlich zum Gelingen derselben beigetragen hat.

London, Davy-Faraday-Laboratory of the Royal Institution.

Hosted by Google

Das Lösungsgleichgewicht zwischen Silberchlorid, Silberoxyd und Lösungen von Kaliumchlorid und Hydroxyd.

Von

A. A. Noyes und **D. A. Kohr.**

Die theoretische Anwendung des Massenwirkungsgesetzes und der Ionentheorie auf den Gleichgewichtstypus, zu welchem der im Titel genannte Fall gehört, wurde von Nernst[1]) bereits gemacht, der auch die wohlbekannten Resultate von Guldberg und Waage mit Baryumkarbonat und Sulfat in Übereinstimmung mit der Theorie zu interpretieren vermochte. Das Prinzip des Gleichgewichtes ist sehr einfach; da nämlich:

$$C_{Ag^{\cdot}} \times C_{Cl'} = S^2_{AgCl} \text{ und } C_{Ag^{\cdot}} \times C_{OH'} = S^2_{Ag_2O}$$

ist, so folgt:

$$\frac{C_{Cl'}}{C_{OH'}} = \frac{S^2_{AgCl}}{S^2_{Ag_2O}};$$

d. h. das Verhältnis der Konzentrationen der Chlor- und Hydroxylionen in einer Lösung, welche gleichzeitig mit Silberchlorid und Oxyd gesättigt ist, ist konstant und gleich dem Verhältnisse der Quadrate der Löslichkeiten dieser beiden Salze in reinem Wasser, wobei angenommen wird, dass die beiden Salze vollständig dissociiert sind. Dieses Prinzip ist wichtig nicht nur weil es einem häufig vorkommenden Typus chemischer Reaktionen zu Grunde liegt, sondern auch weil es ein indirektes Mittel abgiebt zur Bestimmung der Löslichkeit in Wasser von Salzen, die so schwer löslich sind, dass die Konzentration ihrer gesättigten Lösungen nicht direkt auf analytischem Wege bestimmt werden kann. Wir glaubten daher, dass es einer weiteren Untersuchung wohl wert ist.

Eine experimentelle Untersuchung des analogen Prinzips, das in dem Falle gilt, wo eines der schwer löslichen Salze dreiionig ist, wurde von Findlay[2]) ausgeführt, der das Gleichgewicht zwischen Bleisulfat, Bleijodid und Lösungen von Natriumsulfat und Jodid studierte. Die Forderungen der Theorie wurden dabei bestätigt gefunden.

Unsere eigene Untersuchung bestand in der Bestimmung der Löslichkeit von Silberoxyd (und nebenbei Silberjodat) in Wasser, und der Konzentrationen von Lösungen, die Kaliumchlorid und Hydroxyd enthalten und gleichzeitig im Gleichgewicht mit Silberchlorid und Oxyd stehen.

---

[1]) Theoretische Chemie (2. Aufl.) 498. [2]) Diese Zeitschr. **34**, 409 (1900.)

Hosted by Google

Die gebrauchten Substanzen wurden wie folgt dargestellt. Silberoxyd wurde dargestellt durch Fällung einer Silbernitratlösung mit einer klaren Lösung von Baryumhydroxyd; der Niederschlag wurde durch Dekantation mit vier Litern frisch gekochten Wassers gewaschen und auf einem Filter gesammelt. Das Fällen, Auswaschen und Filtrieren wurden in einem Apparat ausgeführt, der so eingerichtet war, dass der Niederschlag zu keiner Zeit mit gewöhnlicher kohlensäurehaltiger Luft in Berührung kam. Seine Reinheit wurde durch „Rotieren" derselben Portion des Oxyds mehrere Male nacheinander mit frischen Wassermengen und Bestimmung der gelösten Menge kontrolliert; die aufgelöste Menge erwies sich dabei als völlig konstant.

Chlorsilber wurde dargestellt durch Fällung einer Silbernitratlösung mit Salzsäure und sorgfältiges Auswaschen des Niederschlages in einem vom Lichte geschützten Becherglas. Eine Kaliumhydroxydlösung stellten wir dar durch Auflösen des käuflichen „mit Alkohol gereinigten" Produktes in Wasser, Zusetzen der nötigen Menge einer Baryumhydroxydlösung, um das im vorerst analytisch bestimmte, vorhandene Karbonat zu fällen, und Abdekantieren der Lösung vom Niederschlage. Diese Lösung gab noch immer auf Zusatz von mehr Baryumhydroxyd eine schwache Reaktion auf Karbonat; da sie aber auch mit Schwefelsäure einen kleinen Niederschlag gab, so war es klar, dass die zugesetzte Baryummenge dem vorhanden gewesenen Karbonat im wesentlichen äquivalent war. Eine Chlorkaliumlösung wurde hergestellt durch Auflösen eines Salzes, das durch Fällung mit Salzsäure und Glühen gereinigt wurde.

Die Lösungen der reinen Silbersalze in Wasser wurden durch Rotieren in einem Thermostaten bei 25° während vier oder fünf Stunden in dem von Noyes[1]) beschriebenen Apparat gesättigt. An den Zustand der Sättigung näherte man sich sowohl von der Seite der ungesättigten wie von der der übersättigten Lösungen. Nachdem man die festen Teilchen für eine kurze Zeit sich absetzen liess, saugte man die Lösungen aus den Flaschen, die sich noch immer im Thermostaten befanden, durch ein in einem geschlossenen Trichter befindliches Filter, in einen 250 ccm fassenden Messkolben ab. Die Lösungen wurden darauf mit Jodkalium, unter Zusatz eines halben ccm einer gesättigten Baryumnitratlösung zum Zwecke der Beförderung der Koagulation, gefällt. Die Niederschläge wurden in Goochschen Platintiegeln über einer Schicht aus fein verteiltem Platin gesammelt, bei 160° getrocknet und gewogen.

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 606 (1892).

Hosted by Google

Die mit Silberoxyd und Silberjodat[1]) erhaltenen Resultate sind unten aufgeführt. Die Zahlen stellen die aus 250 ccm der gesättigten Lösungen erhaltenen Gramm Silberjodid dar.

Tabelle 1.

Silberoxyd		Silberjodat	
vom Zustande der Übersättigung aus	vom Zustande der Untersättigung aus	vom Zustande der Übersättigung aus	vom Zustande der Untersättigung aus
0·0125	0·0127	0·0109	0·0112
0·0130	0·0120	0·0107	0·0113
0·0125	0·0133	0·0112	0·0117
0·0102	0·0112	0·0108	0·0106
[2])		0·0111	0·0114
0·0127	0·0127	0·01094	0·01124

Man sieht, dass die Mittel der „untersättigten" und „übersättigten" Werte im Falle des Silberoxyds vollständig, im Falle des Jodats ziemlich gut übereinstimmen.

Die Löslichkeiten ausgedrückt in Molen pro Liter sind, entsprechend den endgültigen Mittelwerten, $2{\cdot}16.10^{-4}$ für Silberoxyd und $1{\cdot}89.10^{-4}$ für Silberjodat.

Die Löslichkeit des Silberjodats wurde bestimmt, weil wir hofften, in diesem Salz eine geeignete Substanz zu finden, welche zusammen mit Silberoxyd zur Prüfung der hier betrachteten Theorie verwendet werden könnte. Da aber die Löslichkeiten so nahe aneinander liegen, und daher ihr Verhältnis sich von dem der Quadrate um wenig unterscheiden wird, so entschlossen wir uns, Silberchlorid in Kombination mit Silberoxyd zu verwenden; mit Silberjodat wurde daher nicht weiter gearbeitet.

In der ersten Versuchsreihe mit Salzgemischen wurde ein Überschuss von feuchtem Silberoxyd und Silberchlorid zu einer annähernd $^1/_3$-norm. Kaliumhydroxydlösung hinzugefügt und die Mischung in einem Thermostaten bei 25° während einer Anzahl von Stunden rotiert. In einer Hälfte der Versuche wurden die Mischungen über 25° erhitzt und geschüttelt, bevor man sie in den Thermostaten brachte; in den Resultaten stellte sich aber kein systematischer Unterschied heraus. Nach der Rotation liess man die Niederschläge sich absetzen, filtrierte in der oben beschriebenen Weise und entnahm Portionen von 50 und 200 ccm. Die 50 ccm Portion wurde mit 0·5217-norm. Salpetersäure[3]) zur Bestim-

[1]) Das Silberjodat wurde dargestellt durch Fällen einer Lösung von Silbersulfat mit einer Lösung von umkrystallisiertem Kaliumjodat. Der Niederschlag wurde sorgfältig mit heissem Wasser gewaschen.

[2]) Bei der Berechnung des Mittels weggelassen.

[3]) Der Titer derselben wurde durch eine Natriumhydroxydlösung bestimmt,

Hosted by Google

mung des vorhandenen Hydroxyds titriert und darauf mit der 200 ccm Portion vereinigt. Das Ganze wurde mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt; das niedergeschlagene Silberchlorid wurde in Goochschen Tiegeln gesammelt, getrocknet und gewogen. Die Versuchsergebnisse und das berechnete Verhältnis sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Die erste Kolonne giebt die Nummer des Versuches an; die zweite, die g $AgCl$, die aus 250 ccm der gesättigten Lösung erhalten wurden; die dritte, die ccm der 0·5217-norm. HNO_3, die durch 50 ccm gesättigter Lösung neutralisiert wurden; die vierte und fünfte, die entsprechende Zahl Millimols von KCl, resp. KOH pro Liter; und die sechste, das Verhältnis $C_{Cl'} : C_{OH'}$, berechnet auf die unten angegebene Weise.

Tabelle 2.

Vers.-Nr.	g $AgCl$	ccm HNO_3	C_{KCl}	C_{KOH}	$C_{Cl'} / C_{OH'}$
1.	0·1181	31·60	3·295	329·7	0·01070
2.	0·1184	32·10	3·303	334·9	0·01056
3.	0·1231	34·30	3·434	357·8	0·01028
4.	0·1269	34·35	3·540	358·3	0·01058
5.	0·1256	34·20	3·503	356·8	0·01052
6.	0·1222	33·50	3·410	349·5	0·01045
				Mittel	0·01052

In einer zweiten Versuchsreihe (zwei Versuche Nr. 7 und 8) wurde eine schwächere Kaliumhydroxydlösung (ungefähr 0·065-molar) an Stelle der $^1/_3$-molaren verwendet. In einer dritten Reihe endlich, die aus vier Versuchen bestand (Nr. 9—12), wurde fünfmal so viel festes Chlorkalium von Anfang an zur Kaliumhydroxydlösung hinzugefügt, als vorhanden war nach Erreichung des Gleichgewichtszustandes. Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 3.

Vers.-Nr.	g $AgCl$	ccm HNO_3	C_{KCl}	C_{KOH}	$C_{Cl'} / C_{OH'}$
7.	0·0239	6·78	0·666	70·7	0·00995
8.	0·0190	5·72	0·530	59·7	0·00938
9.	0·0177	5·20	0·494	54·2	0·00961
10.	0·0222	6·23	0·620	65·0	0·01006
				Mittel	0·00975
11.	0·0375	10·50	1·046	109·5	0·01020
12.	0·0329	9·05	0·918	94·4	0·01038
				Mittel	0·01029

Man sieht, dass die Werte des Verhältnisses $\frac{C_{Cl'}}{C_{OH'}}$ in jeder Ver-

welche ihrerseits gegen eine Salzsäure eingestellt wurde, in der der Säuregehalt durch Fällung mit Silbernitrat ermittelt war.

suchsgruppe, in der die Kaliumhydroxydkonzentration annähernd konstant war, ziemlich gut übereinstimmen. Dies gilt insbesondere von den Werten in der Tabelle 2, in welcher diese Konzentration und das Gewicht des Silberchlorids am grössten waren. Eine geringe Abnahme des Verhältnisses (von 0·0105 auf 0·0098) mit abnehmender Konzentration (von 0·35—0·06-molarer *KOH*) kann konstatiert werden; diese Abnahme ist indessen von sekundärer Grössenordnung, so dass die im allgemeinen herrschende Übereinstimmung zwischen den bei verschiedenen Konzentrationen und verschiedenen Methoden der Annäherung an den Gleichgewichtszustand erhaltenen Resultaten als Beweis dafür gelten kann, dass diese Resultate keinen bedeutenden Fehler einschliessen können.

Einige Worte mögen in Bezug auf die Berechnungsweise dieses Verhältnisses hinzugefügt werden. Dazu waren die in der vierten und fünften Kolonne angegebenen Konzentrationen der beiden Salze mit ihren respektiven Dissociationsgraden zu multiplizieren. Diese letzteren wurden durch die im folgenden dargelegte Methode bestimmt, die uns als die genaueste von allen zur Berechnung der Dissociation von gleichzeitig in Lösung vorhandenen Salzen, für die das Massenwirkungsgesetz nicht gilt, erscheint. Sie beruht auf dem durch Löslichkeitsversuche demonstrierten Prinzip[1]), dass die Konzentration des undissociierten Teiles eines Salzes immer dieselbe ist, sobald das Produkt der Konzentrationen seiner Ionen denselben Wert hat, unabhängig davon, welche Werte die einzelnen Faktoren des Produktes haben. Dieses Prinzip kann im vorliegenden Falle in folgender Weise verwendet werden.

In den Versuchen der Tabelle 2 ist die Chlorkaliumlösung ungefähr 0·0033 molar, und die Hydroxydlösung annähernd 0·35 molar. Als eine erste rohe Annäherung können wir annehmen, dass jedes Salz zu 85 % dissociiert ist; wir bekommen dann für das Produkt $C_{K^\cdot} \times C_{Cl'}$ den angenäherten Wert $(0{\cdot}35 + 0{\cdot}0033) \times 0{\cdot}85 \times 0{\cdot}0033 \times 0{\cdot}85$. Die Quadratwurzel aus dieser Zahl (nämlich 0·030) beträgt 85 % von derjenigen Konzentration (0·0355) reinen Kaliumchlorids, bei der der Dissociationsgrad derselbe ist, wie in der Lösung der gemischten Kaliumsalze. Dieser Dissociationsgrad kann den Tabellen oder besser den graphischen Verzeichnungen der Molarleitfähigkeitswerte entnommen werden. Im vorliegenden Falle wird derselbe mit Hilfe der Daten von Kohlrausch und Maltby[2]) zu 90 % gefunden. In ähnlicher Weise findet man die Dissociation des Kaliumhydroxyds zu 84 %[3]). Diese

[1]) Siehe Noyes und Abbot, Diese Zeitschr. **16**, 138 (1895).

[2]) Sitzungsber. der königl. Preuss. Akad. der Wiss. 1899, 665; 1900, 1006.

[3]) Wenn man den Grenzwert $(\Lambda_{K^\cdot} + \Lambda_{OH'})$ zu 239 bei 18° annimmt (Kohl-

Werte wurden zur Berechnung der Verhältnisse in allen sechs Versuchen der Tabelle 2 verwendet. In den Versuchen 7—10 der Tabelle 3 wird die Dissociation des Chlorids zu 95 % und die des Hydroxyds zu 90 % gefunden. In den Versuchen 11 und 12 sind die entsprechenden Werte 94, resp. 88 %.

Rundet man den gefundenen Wert des Verhältnisses auf 0·0100 ab, da die Versuche eine grössere Genauigkeit nicht erlauben, so folgt aus der im Anfange dieser Abhandlung gegebenen Gleichung, dass die Löslichkeit des Chlorids fast genau ein Zehntel ($= \sqrt{0{\cdot}01}$) der des Oxyds beträgt, oder, unter Zugrundelegung des von uns analytisch bestimmten Wertes für das Oxyd, gleich $2{\cdot}16.10^{-5}$ Mol pro Liter ist. Der von Kohlrausch und Rose[1]) durch Leitfähigkeitsmessungen bei 25° gefundene Wert war $1{\cdot}50.10^{-5}$. Die beiden Werte sind von derselben Grössenordnung, und insofern wird die Theorie bestätigt. Würde man die Thatsache der elektrolytischen Dissociation der beiden Silbersalze dagegen nicht beachten, so könnte man erwarten, dass das Verhältnis der Löslichkeiten selbst, anstatt des ihrer Quadrate, dem Verhältnis $C_{Cl'}/C_{OH'}$ gleich wäre, und würde infolgedessen für die Löslichkeit des Chlorsilbers den Wert $0{\cdot}216 \cdot 10^{-5}$ erhalten, der von dem durch die Leitfähigkeitsmethode erhaltenen ganz enorm abweicht. Immerhin ist es wahr, dass die Abweichung des direkt bestimmten Löslichkeitsverhältnisses von dem auf Grund der Gleichgewichtsversuche vorausgesagten zu gross ist, als dass sie mit irgend einer Wahrscheinlichkeit auf Versuchsfehler zurückgeführt werden könnte, wenn auch zuzugeben ist, dass diese letzteren bei der Bestimmung der Löslichkeit zweier dermassen schwer löslicher Salze beträchtlich sein können. Es lässt sich indessen eine Erklärung theoretischer Natur für diese Abweichung erbringen; sie besteht in der a priori keineswegs unwahrscheinlichen Annahme, dass Silberhydroxyd in gesättigter Lösung nicht einmal annähernd vollständig dissociiert ist. Sieht man Kohlrausch und Roses Wert für Chlorsilber als korrekt an und berechnet mit Hilfe des Verhältnisses $C_{Cl'}/C_{OH'}$ die „Löslichkeit" des Silberoxyds, so findet man die Zahl $1{\cdot}50.10^{-4}$, während der analytisch bestimmte Wert $2{\cdot}16.10^{-4}$ ist. Der erstere Wert, der als die Löslichkeit darstellend aufgefasst wurde, repräsentiert in Wirklichkeit, nach der Theorie, nur die Konzentration des dissociierten Teiles in der gesättigten Lösung; betrachtet man die zu Grunde gelegten Daten als genau, so liesse sich dementsprechend

rausch, Sitzungsber. 1901, 1031) und die Daten desselben Autors für die höheren Konzentrationen gebraucht.

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 242 (1893).

die Folgerung ziehen, dass Silberhydroxyd in gesättigter Lösung zu 70 % dissociiert ist. Unseres Wissens lassen sich keine von dem hier dargelegten Gedankengang unabhängigen Beweise weder für, noch gegen diese Schlussfolgerung erbringen. Wir fassten die Möglichkeit ins Auge, dieselbe durch Leitfähigkeitsmessungen zu verifizieren; in anbetracht der Schwierigkeiten, die im Falle solcher sehr verdünnter Basenlösungen bekanntlich existieren, schien es uns fast hoffnungslos, genügend genaue Resultate auf diesem Wege zu erzielen, wenn nicht ganz ausserordentliche Vorsichtsmassregeln genommen und der Gegenstand zum Thema einer ausgedehnten Untersuchung gewählt wäre.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung können wie folgt vollständig zusammengefasst werden:

Durch die gewöhnlichen analytischen Methoden wurde die Löslichkeit des Silberoxyds zu $2{\cdot}16.10^{-4}$ Mol $AgOH$ pro Liter, die des Silberjodats zu $1{\cdot}89.10^{-4}$ Mol $AgJO_3$ pro Liter gefunden.

Das Verhältnis der Konzentrationen der Chlor- und Hydroxylionen in Lösungen von Kaliumchlorid und -hydroxyd, die gleichzeitig mit Silberchlorid und -oxyd gesättigt sind, wächst nur um 8 %, wenn die Konzentration der erstgenannten Salze um das Sechsfache vergrössert wird, und hat nahezu den Wert 0·0100.

Unter der Annahme, dass die beiden Silberverbindungen in ihren gesättigten Lösungen vollständig dissociiert sind, führt die durch das Massenwirkungsgesetz und die Ionentheorie gestellte Forderung, dass das Verhältnis der Quadrate der Löslichkeiten gleich dem soeben betrachteten Konzentrationsverhältnis sein müsse, zum Schluss, dass die Löslichkeit des Silberoxyds in Wasser 10·0 mal grösser ist als die des Silberchlorids. Der von uns für Silberoxyd direkt bestimmte Wert ist dagegen 14·4 mal grösser als der von Kohlrausch und Rose durch die Leitfähigkeitsmethode für Chlorsilber erhaltene Wert. Es wird gezeigt, dass dieser Divergenz durch die Annahme, dass Silberhydroxyd in gesättigter Lösung nur zu 70 % dissociiert ist, Rechnung getragen werden kann.

Es wird ein Verfahren angegeben zur Ableitung der Dissociation zweier gelöster Salze in Gegenwart voneinander, die von ungenauen Voraussetzungen frei ist. Dasselbe besteht im wesentlichen darin, dass man die Dissociation jedes Salzes gleich derjenigen setzt, welche es, Leitfähigkeitsmessungen gemäss, bei einer Konzentration seiner Ionen besitzt, die gleich der Quadratwurzel aus dem Produkte der Konzentrationen derselben Ionen in der Lösung der gemischten Salze ist.

Mass. Institute of Technology, Boston, September 1902.

Hosted by Google

Über die Oxydation von Alkohol und Aldehyd.

Von

J. Slaboszewicz.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Bei jedem chemischen Vorgange besteht zwischen Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. der Menge des in der Zeiteinheit umgesetzten Stoffes, Affinität (chemischer Kraft) und hemmender Wirkung (chemischen Widerstand) folgende dem Ohmschen Gesetze analoge Beziehung[1]):

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Chemische Kraft}}{\text{Chemischen Widerstand}}.$$

Das, was uns am meisten interessiert, ist die Ermittelung der Gesetze, welchen die chemischen Kräfte gehorchen. Aus der Reaktionsgeschwindigkeit direkt kann man auf die Grösse derselben noch nicht schliessen, da der chemische Widerstand eine sehr grosse und, man muss hinzufügen, unberechenbare Rolle spielt; es kommt sehr oft vor, dass trotz der Erhöhung der Reaktionsenergie die Geschwindigkeit sogar abnimmt, wie es bei der Knallgasreaktion der Fall ist. Dagegen dient die freie Energie des Prozesses als Mass für die Kraft, mit welcher die gegebenen Stoffe aufeinander reagieren; der absolute Betrag der freien Energie kommt dabei nicht in Betracht. Das System Alkohol + Sauerstoff enthält gewiss mehr freie Energie als das von Aldehyd + Sauerstoff, weil das zweite aus dem ersten unter Entbindung von freier Energie entstanden ist; aber es folgt daraus noch lange nicht, dass die Änderung der freien Energie bei der Oxydation des Alkohols zu Aldehyd grösser ist, als bei der Oxydation des Aldehyds zu Essigsäure: ein solcher Schluss wäre ebenso irrig, wie die Behauptung, dass jeder Wasserfall im Hochlande mehr Arbeit leisten kann, als derjenige im Lande von geringerer Erhebung über dem Meer; es kommt hier nur auf den Wasserniveauunterschied an. Ebenso wenig beweisen andererseits die grössere Geschwindigkeit und Wärmetönung bei der Oxydation der Aldehyde das Gegenteil. Anders liegt die Sache bei der Canizzaroschen Reaktion, auf welche Luther in der letzten Hauptversammlung

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, S. 620.

der elektrochemischen Gesellschaft zu Würzburg hingewiesen hat. Diese Reaktion besteht darin, dass die Aldehyde in Gegenwart von Alkali in Alkohol und Säure verwandelt werden, nach dem Schema:

$$2RC\Big\langle{}^{O}_{H} + H_2O = RCH_2OH + RC\Big\langle{}^{O}_{OH}. \qquad \text{(a)}$$

Diese Reaktion stellt eine Selbstoxydation dar, indem ein Teil von Aldehyd auf Kosten des anderen zur Säure oxydiert wird. Stellen wir die Energiegleichungen für die Oxydation von Alkohol und Aldehyd auf:

$$RCH_2OH + {}^1/_2\,O_2 = RC\Big\langle{}^{O}_{H} + H_2O + F_1,$$

$$RC\Big\langle{}^{O}_{H} + {}^1/_2\,O_2 = RC\Big\langle{}^{O}_{OH} + F_2,$$

wo F_1 und F_2 die freien Energien bedeuten.

Daraus durch Subtraktion:

$$RCH_2OH + RC\Big\langle{}^{O}_{OH} + (F_2 - F_1) = 2RC\Big\langle{}^{O}_{H} + H_2O.$$

Dies ist die energetische Gleichung für die Canizzarosche Reaktion (a); und da sie von selbst von rechts nach links erfolgt, so muss die Grösse der freien Energie $(F_2 - F_1)$ positiv sein, d. h.:

$$F_2 > F_1,$$

mit anderen Worten: die maximale äussere Arbeit, welche bei der Oxydation von Aldehyd gewonnen wird, ist grösser als beim Alkohol. Allerdings wird die Dampfspannung der entstehenden Säure bei Gegenwart von Alkali durch Neutralisation erniedrigt, und dadurch der Betrag $(F_2 - F_1)$ erhöht, aber diese Reaktion spielt sich sogar in neutraler Lösung ab, was leicht experimentell nachzuweisen ist.

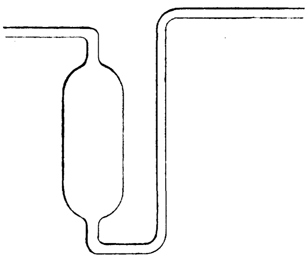


Fig. 1.

Die Versuche wurden im geschlossenen Gefässe ausgeführt. Die Luft wurde durch Wasserstoff verdrängt, das Getäss zugeschmolzen und, um die Reaktion zu beschleunigen, einige Stunden auf 60° im Wasserbade erwärmt. Die Reaktion ist schwach exothermisch (aus der Verbrennungswärme berechnet):

$$2\,CH_3CHO + H_2O = CH_3CH_2OH + CH_3COOH + 0{\cdot}7.$$

Erster Versuch. Es wurden 40 ccm Bredigsche Lösung mit 5 ccm Acetaldehyd und ein paar Tropfen Phenolphtaleïn versetzt, mit

Hosted by Google

0·1-norm. Sodalösung schwach alkalisch gemacht, die Luft mit Wasserstoff verdrängt, zugeschmolzen und einige Stunden erwärmt. Die entstandene Säure erforderte zur Neutralisation 0·9 ccm $^1/_{10}$-norm. Sodalösung.

Der zweite Versuch wurde ohne kolloidales Platin angestellt. Die gleiche Lösung wurde mit Magnesiumoxyd bis zur alkalischen Reaktion geschüttelt, abfiltriert, in das oben beschriebene Gefäss eingebracht, Wasserstoff durchgeleitet, zugeschmolzen und im Wasserbade erwärmt. Für die Neutralisation wurden 4 ccm 0·1-norm. Barythydratlösung verbraucht. Diese Versuche zeigen deutlich, dass die obenerwähnte Reaktion auch für Acetaldehyd anwendbar ist.

Die Aldehyde zeichnen sich bei allen Reaktionen, besonders in alkalischer Lösung, als starke Reduktionsmittel aus; dasselbe hat Baur[1]) in elektrischer Beziehung durch Messung der Potentiale bestätigt; er fand mit einer Elektrode aus blankem Platin das absolute Potential zu + 0·23 im Maximum (Ladung des Elektrolyten). Für Alkohol finde ich mit der Elektrode aus blankem Platin — 0·37 Volt, mit platiniertem + 0·07 Volt. In alkalischer Lösung ist also nicht nur die Oxydationsgeschwindigkeit des Aldehyds grösser, als diejenige des Alkohols, sondern auch die Energie.

Jetzt wurden auch vergleichende Untersuchungen der Reduktionspotentiale in saurer Lösung, und zwar mit verschiedenen Konzentrationen angestellt. Die Messungen geschahen gegen Dezinormalelektrode (= — 0·616) nach der Kompensationsmethode von Poggendorff, wobei ein Spiegelgalvanometer von Uppenborn als Nullinstrument diente. Die Gefässe waren die gleichen, welche Bancroft und Neumann[2]) benutzt haben; als Elektroden kamen platinierte, ausgeglühte Platinbleche zur Verwendung. Da es mir nur auf die relativen Werte ankam, so habe ich die reinen Lösungen angewandt, wodurch das Potential sich sehr langsam einstellte. Die ersten Versuche zeigten, dass Aldehyd sich beim Zusammenbringen mit verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur sehr weitgehend polymerisierte und schwankende Werte gab; um das zu vermeiden, wurde die Schwefelsäure zuvor stark abgekühlt; noch besser erwies sich folgendes Verfahren: Aldehyd wurde mit destilliertem, abgekühltem Wasser verdünnt und dann zu der Schwefelsäure zugesetzt. Die Schwefelsäure wurde zweifachnormal angewandt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3733.

[2]) Diese Zeitschr. **10**, 387 (1892); **14**, 208 (1894).

Hosted by Google

In den folgenden Tabellen gebe ich die Messungen der absoluten Potentiale wieder; das Vorzeichen bezieht sich auf den Elektrolyten. Die erste Kolumne enthält die Zeiten nach der Herstellung der Lösung, zu welcher die Messungen ausgeführt wurden; die zweite die Potentiale der Alkohollösung; die dritte diejenigen des Aldehyds; die vierte die elektromotorische Kraft der Kette:

$$Pt \mid H_2SO_4,\ C_2H_4O \mid \overrightarrow{KNO_3} \mid H_2SO_4,\ C_2H_6O \mid Pt.$$

Der Strom geht im Elektrolyten von der Aldehyd- zur Alkohollösung.

30%ige Lösung

Stunden	II	III	IV
1	— 0·826	— 0·726	0·12
2	— 0·836	— 0·716	0·12
3	— 0·856	— 0·726	0·125
8	— 0·90	— 0·74	0·175
24	— 0·91	— 0·716	0·20

10%ige Lösung.

Stunden	II	III	IV
1	— 0·82	— 0·72	0·1
5	— 0·84	— 0·72	0·13
7	— 0·83	— 0·71	0·13
23	— 0·85	— 0·70	0·16
70	— 0·93	— 0·73	0·21

5%ige Lösung.

Stunden	II	III	IV
2	— 0·93	— 0·78	0·16
3	— 0·93	— 0·73	0·21
5	— 0·96	— 0·73	0·25
80	— 0·97	— 0·74	0·24

1%ige Lösung.

Stunden	II	III	IV
0·5	— 0·8	— 0·78	—
24	— 1·07	— 0·84	0·23
48	— 1·08	— 0·84	0·24
96	— 1·04	— 0·84	0·22
120	— 1·04	— 0·82	0·21

Die Alkohollösungen zeigen zuerst ein stärkeres Reduktionspotential, welches nachher abfällt, was man folgendermassen erklären kann: Platin enthält Sauerstoff okkludiert, welcher den Alkohol zum Aldehyd oxydiert, und der letzte erteilt der Elektrode ein höheres Potential; durch die Diffusion wird die Konzentration des Aldehyds in der Nähe der Elektrode vermindert, und das Potential nimmt ab. Bei dem Aldehyd dagegen sind die Differenzen nicht so gross; das Schwanken des Potentials kann ebenso in der Änderung der Konzentration liegen. Die obigen Zahlen beanspruchen keine grosse Genauigkeit; man kann sie nur als untere Grenze betrachten. Eins ist klar, dass das Potential des Aldehyds in saurer Lösung um etwa 0·2 Volt höher liegt, als dasjenige des Alkohols. Daraus muss man schliessen, dass Aldehyd mit Sauerstoff von geringerem Drucke oxydiert werden kann, als Alkohol (contra Dony-Henault)[1]. Thatsächlich erwies sich bei der Elektrolyse der Schwefelsäure der Aldehyd als ein starker anodischer Depolarisator. Die Ver-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 538.

Hosted by Google

suchsanordnung war die gleiche, welche Dony-Henault[1]) benutzt hat. Als Elektrolyt diente 2-norm. Schwefelsäure, welche mit 5% Acetaldehyd versetzt war. Als Anode kam platiniertes Platinblech (4 × 5 cm), als Kathode eine kleine Platinspitze zur Verwendung. Das Potential wurde gegen eine Wasserstoffelektrode in normaler Schwefelsäure gemessen; die Aldehydlösung kam dabei nicht mit der Normalelektrode in Berührung. Man erreichte eine regelmässige Elektrolyse schon bei der Anodenspannung von — 0·63 Volt; die Stromstärke war 4·5 Milliampère, an der Platinspitze entwickelte sich stürmisch Wasserstoff; das Anodenpotential blieb stundenlang über — 0·7 Volt erhalten. Bei dem tieferen Potential, aber nicht unter — 0·9 Volt, ging die Elektrolyse mit beträchtlicher Stromstärke von 52 Milliampère von statten; nach vierstündiger Elektrolyse nahm die Stromstärke bis auf 43 Milliampère ab. Da die genaue Bestimmung der kleinen Quantität der gebildeten Essigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure eine mühsame Arbeit ist, so begnügte ich mich mit diesen qualitativen Versuchen, welche deutlich zeigen, dass die Gegenwart von Acetaldehyd an der Anode die Entladung der HO-Ionen stark erleichtert. Der Stromdurchgang von solcher Stärke kann nicht auf die freiwillige Depolarisation, durch Diffusion des Wasserstoffs von der Kathode zurückgeführt werden, da der Strom in der Schwefelsäure ohne Aldehyd bei der Anodenspannung von 1 Volt ganz minimal war.

Diese Wirkung des Aldehyds als Depolarisator muss man doch bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung wiederfinden. An der Kurve von Dony-Henault kann man nur schwache Depolarisation bemerken. Wie kommt das? Bose[2]) hat schon gezeigt, dass in sehr verdünnten Lösungen der Zersetzungspunkt nicht mehr zum Ausdruck kam. In unserem Falle kann nur Mangel am Depolarisator die Ursache gewesen sein, da Aldehyd sich sehr leicht polymerisiert, in diesem Sinne haben sich auch Coehn und Bilitzer geäussert[3]). Darum wurden die Bestimmungen der Zersetzungsspannung mit der Aldehydlösung, welche unter obenerwähnten Vorsichtsmassregeln hergestellt war, wiederholt.

Die Methode war die bekannte Fuchssche, welche gestattet, das Potential der einzelnen Elektrode gegen eine konstante (H_2-)Elektrode beim Stromdurchgange zu messen. Die folgende Versuchsanordnung bietet einen Vorteil, indem ein einziges Spiegelgalvanometer von Uppenborn als Strommesser und als Nullinstrument dient: man schaltet die grosse Spule (3200 Ω) des Galvanometers in den Messstromkreis, die kleine (90 Ω) in den Messspannungskreis ein.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **5**, 153.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 683.

In der Figur 2 bedeuten:

T elektrolytischer Trog, mit drei Schenkeln, ähnlich demjenigen von Dony-Henault;

A die grosse Spule des Galvanometers (3200 Ω);

B die kleine Spule des Galvanometers (90 Ω);

P Quecksilberwippe mit sechs Näpfchen, welche gestattet, entweder das Normalelement oder den Trog in den Messspannungskreis einzuschalten;

V Torsionsgalvanometer von Edelmann, an welchem die kompensierende Spannung abgelesen wurde;

W_1 aufgespannter Messdraht mit Quecksilberkontakt;

W_2 Messdraht, um einen Holzcylinder gewickelt, mit Schleifkontakt;

Z Federschlüssel nach Ostwald, welcher dazu dient, den Balastwiderstand *x* (24000 Ω) vor dem Galvanometer auszuschalten;

N Weston-Normalelement zur Aichung des Torsionsgalvanometers;

Ac_1 Akkumulator, als polarisierende E. M. K.;

Ac_2 Akkumulator, als messende E. M. K.;

S S Ausschalter.

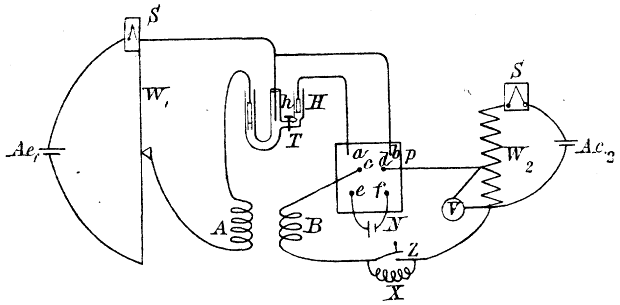


Fig. 2.

Das Galvanometer war mit äusserer Astasierung. Als Versuchselektrode diente ein in Glasrohr eingeschmolzener, dünner (0·1 mm) *Pt*-Draht, 5 mm vorstehend, welcher vor jeder Versuchsreihe ausgeglüht wurde. Der Elektrolyt war 2-norm. Schwefelsäure, mit 4 % Acetaldehyd versetzt. Die Messung geschah folgenderweise. Zuerst wurde das Voltameter vermittelst des Stromkreises $Ac_2 S W_2 P(d, f) NP(e, c) BzV$ geaicht (Poggendorffs Kompensationsmethode). Dann wurden verschiedene Polarisationsspannungen an den Trog angelegt (Messstromkreis $Ac_1 STA W_1$) und die zugehörigen Stromstärken in übereinstimmenden Zeitpunkten

am Galvanometer abgelesen. Dann wurde die Spannung an der Versuchselektrode gegen eine Wasserstoffelektrode, deren Potential gleich 0 gesetzt wurde, durch Kompensation gegen den Akkumulator Ac_2 [Messspannungskreis $Ac_2 z B P (c, a) T P (b, d) W_2$] gemessen. Es ist dabei nicht nötig, dass der Magnet in Ruhe bleibt; man sucht nur die Stellung aus, bei welcher das Galvanometer bei kleiner Verschiebung des Kontaktes W_2 hin und her in zwei verschiedenen Richtungen ausschlägt. Selbstverständlich muss man immer zwischen zwei Beobachtungen beide Stromkreise öffnen. Die Zersetzungsspannungen von mehreren Elektrolyten wurden nach dieser Methode ausgeführt und gaben gut übereinstimmende Resultate. Hier gebe ich den Mittelwert aus drei Beobachtungsreihen wieder. Die Ablesungen wurden nach zwei Minuten nach Einschaltung der polarisierenden E. M. K. ausgeführt.

Kurve A. 2-norm. H_2SO_4.						Kurve B. 2-norm. $H_2SO_4 + 4\%\ C_2H_4O$.			
E	*I*	*E*	*I*	*E*	*I*	*E*	*I*	*E*	*I*
0·25	— 2·4	0·7	+ 0·35	1·44	+ 0·4	0·25	+ 0·5	0·80	+ 18·8
0·4	+ 0·2	0·85	+ 0·4	1·57	+ 0·9	0·38	+ 2·3	0·88	+ 25·7
0·51	— 0·3	1·0	+ 0·4	1·68	+ 2·6	0·45	+ 5·2	0·95	+ 30·7
0·55	— 0·2	1·12	+ 0·5	1·72	+ 3·2	0·54	+ 7·1	1·08	+ 35·5
0·64	0	1·32	+ 0·4	1·76	+ 5·0	0.65	+ 11·1	1·1	+ 36·5
				1·79	+ 6·8	0·74	+ 14·5		

Aus Obigem geht deutlich hervor, dass bei der Oxydation des Alkohols nicht nur Aldehyd, sondern auch höhere Oxydationsprodukte entstehen müssen. Die Mengen der entstandenen Produkte richten sich erstens nach dem Verhältnisse der Oxydationsgeschwindigkeiten, zweitens nach dem Massenwirkungsgesetz. Man muss dabei berücksichtigen, dass die Oxydation sich nur unmittelbar an der Elektrode abspielt; wenn die Stromdichte klein genug ist, so wird der gebildete Aldehyd durch Diffusion schneller aus der Nähe der Elektrode entfernt, als er weiter

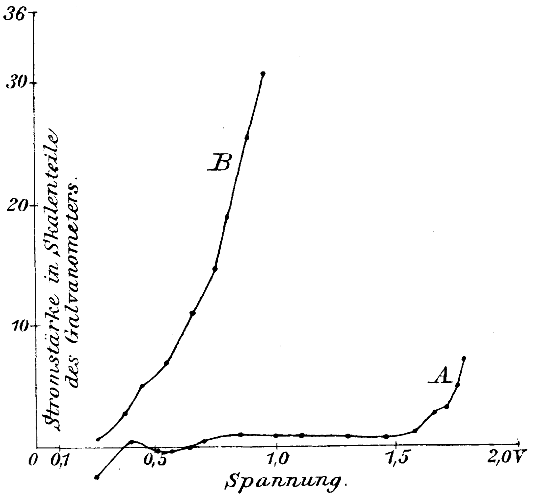


Fig. 3.

oxydiert werden kann. Steigt die Stromdichte, so wird der Aldehyd an der Elektrode in grösserer Menge entstehen und dann selbst als Depolarisator wirken; die dabei stärker auftretende Elektrostenolyse begünstigt das Anhäufen von Aldehyd an der Elektrode, so z. B. zeigte ein Versuch (I) aus der zweiten Reihe von Dony-Henault[1]), dass bei derselben Anodenspannung, aber bei doppelter Stromstärke bloss 80% Aldehyd zu fassen waren. Für diese Auffassung sprechen auch die Versuche von Elbs und Brunner[2]), wo an einer blanken Anode mehr Formaldehyd, dagegen an einer platinierten bei derselben Stromdichte mehr Kohlensäure erhalten wurde, obwohl am blanken Platin die Spannung grösser sein müsste, als am platinierten (leider unterliessen die oben erwähnten Forscher, die Anodenspannung zu messen), dagegen ist das Wegdiffundieren des Aldehyds durch die rauhe Oberfläche erschwert. Ferner kann Platinschwarz auch katalytisch bei der Oxydation wirken.

Die Mengenverhältnisse der reagierenden Stoffe sind für die Bildung des Aldehyds sehr günstig; durch Überschlag kann man sich leicht überzeugen, dass bei Beendigung der Elektrolyse die Konzentration des Aldehyds etwa 350 mal geringer war, als diejenige des Alkohols.

Gleichfalls muss man in Betracht ziehen, dass die analytischen Bestimmungsmethoden in der organischen Chemie viel weniger genau sind, als in der anorganischen. Brunner[3]) hat gezeigt, dass das Verfahren von Rocques zur Aldehydbestimmung — das beste, was es giebt — noch viel zu wünschen übrig lässt. Die Abweichungen waren über 1%, und es lässt sich vermuten, dass sie bei den kleinen Konzentrationen noch grösser sein werden.

Alle diese Umstände haben dazu beigetragen, dass Dony-Henault einen so grossen Prozentsatz der Ausbeute an Aldehyd erhalten hat.

Hier will ich noch einige Bemerkungen über die Anwendung der Spannungsreihe der Oxydations- und Reduktionsmittel von Neumann[4]) anknüpfen. Um die chemische Kraft irgend welches Prozesses zu bestimmen, muss man die zu entbindende freie Energie kennen. Diese aber ist der elektromotorischen Kraft des galvanischen Elementes proportional, wenn man die Reaktion in demselben sich abspielen lässt; die letzte setzt sich ihrerseits aus den einzelnen Potentialsprüngen an den Elektroden zusammen, wenn man die Potentialdifferenz an der Berührungsfläche der Elektrolyten vernachlässigt. Bei jeder Oxydation oder

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 540. [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **6**, 604.

[3]) Inaugural-Dissertation Giessen 1900.

[4]) Diese Zeitschr. **14**, 228 (1894).

Hosted by Google

Reduktion sind ein Oxydations- und ein Reduktionsmittel zugegen, und die chemische Kraft, mit welcher diese aufeinander reagieren, ist durch die Differenz der beiden Potentiale bedingt. Die Oxydationsmittel aber ändern ihre Potentiale mit Alkali-, resp. Säuretiter sehr verschieden. Darum muss man für die Beurteilung des Oxydationsprozesses immer die Potentiale beider Stoffe in derselben Lösung kennen, wie Ihle[1]) an einigen Beispielen klargelegt hat.

Thatsächlich gilt für den Potentialsprung an jeder Elektrode die Nernstsche Formel:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p},$$

wo die p entsprechende Ionenkonzentration, P die Lösungstension der Gasbeladung an der Elektrode bedeuten. Diese Grösse P kann bei verschiedenem Säure- und Alkalititer unverändert oder veränderlich sein, je nach der Reaktionsgleichung für die Entwickelung von Wasserstoff oder Sauerstoff[2]).

Wir wollen jetzt diese allgemeinen Betrachtungen für den Fall der Oxydation von Alkohol mit Ferricyankalium in saurer und alkalischer Lösung anwenden. Es kommt dabei nicht auf genaue Zahlen an. In saurer Lösung sind die Potentiale für Ferricyankalium — 1·021 (Ihle l. c.), für Alkohol — 0·93, die Differenz beträgt nur 0·091 Volt. In alkalischer Lösung: Ferricyankalium — 0·886 Volt; Alkohol + 0·07. Die Differenz 0·956 Volt. Es ist kein Wunder, dass die Oxydation in alkalischer Lösung fast momentan erfolgt[3]).

Dieses Verhalten lässt sich sehr gut durch die Reaktionsgleichungen erklären. Alkohol entwickelt Wasserstoff nach der Gleichung:

$$C_2H_6O \rightleftarrows C_2H_4O + H_2.$$

Es ist keine Ionenreaktion, und die Gasbeladung an der Elektrode muss von der H-Ionenkonzentration unabhängig sein ($P =$ konstant); dagegen muss sich das Potential stark ändern, je nachdem wir Alkali- oder Säureüberschuss haben.

Für Ferricyankalium gilt die Reaktion[4]):

$$2\,FeCy_6''' + 2\,OH' \rightleftarrows 2\,FeCy_6'''' + {}^1/_2\,O_2 + H_2O.$$

Die Gleichgewichtsgleichung lautet:

---

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 114 (1897).

[2]) Nernst, Theoret. Chemie S. 673.

[3]) Dony Henault, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 542.

[4]) Diese Formel hat Dony-Henault in etwas modifizierter Form aufgestellt: loc. cit.

$$\frac{[FeCy_6''']^2\,[OH]^2}{[FeCy_6'''']^2\,O_2^{1/2}} = K.$$

Mit dem Anwachsen der HO-Ionenkonzentration muss die Sauerstoffbeladung noch stärker steigen, dagegen wird das Potential fast unverändert bleiben. Fassen wir nach Nernst die Oxydation als eine Knallgasreaktion auf, so wird dieselbe von den Drucken abhängig sein, mit welchen Sauerstoff aus dem Oxydations-, Wasserstoff aus dem Reduktionsmittel sich bilden. Vergleichen wir die Potentiale des Ferricyankaliums in saurer oder alkalischer Lösung mit denen der Sauerstoffelektrode in den entsprechenden Lösungen, so sehen wir sofort ein, dass die Sauerstoffbeladung in saurer Ferricyankaliumlösung um viele Zehnerpotenzen unter einer Atmosphäre, dagegen in alkalischer um ebensoviele Zehnerpotenzen über Atmosphärendruck liegt, was Fredenhagen[1]) sehr anschaulich gemacht und experimentell nachgewiesen hat.

Herrn Prof. Nernst, in dessen Institut die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich für seine gütigen Ratschläge meinen besten Dank aus.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 396.

Göttingen, September 1902.

Hosted by Google

Beziehung zwischen negativem Druck und osmotischem Druck.

Von

George A. Hulett.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Dass eine leicht bewegliche Flüssigkeit irgend welche beträchtliche Zugfestigkeit besitzt, scheint, im Lichte unserer gewöhnlichen Erfahrungen betrachtet, eine überraschende Behauptung zu sein. Flüssigkeiten pflegen mit der grössten Leichtigkeit zu „reissen". Lässt man jedoch auf alle Punkte der Oberfläche einer Flüssigkeit eine gleichmässige Zugkraft einwirken, so begegnet man bei dem Versuche, das Volum der Flüssigkeit zu vergrössern, einem ganz entschiedenen Widerstande. Auf diese wichtige Eigenschaft der Flüssigkeiten hat schon Berthelot[1]) im Jahre 1850 durch einige Experimente hingewiesen. Er füllte eine dickwandige Röhre fast ganz mit Wasser, so dass nur ein kleiner mit Luft gefüllter Raum übrig blieb, und schmolz die Röhre zu. Durch Erwärmen und Schütteln liess er sodann die Luft zergehen und das Wasser den ganzen Raum einnehmen. Bei sorgfältigem Abkühlen auf normale Temperatur bemerkte er, dass das Wasser noch immer den ganzen Raum ausfüllte. Die Temperatur des Wassers wurde von 28 bis auf 18° vermindert, ohne dass dadurch die gewöhnliche Veränderung im Volum des Wassers eintrat. (Der kleine Unterschied, der auf die Verdichtbarkeit und das Zusammenziehen der Glasröhre zurückzuführen ist, wurde nicht in Erwägung gezogen.) Das Wasser nahm also bei 18° einen um $^1/_{420}$ grösseren Raum ein, als gewöhnlich. Das geringste Stossen verursachte winzige Blasen, die sich sehr schnell vergrösserten, bis das Wasser wieder sein normales Volum erlangt hatte. Auf Anregung von Regnault machte Berthelot dasselbe Experiment mit luftfreiem Wasser in einem luftleeren Raum und erlangte dasselbe Resultat: der Vorgang hat daher mit der aufgelösten Luft nichts zu thun. Ähnliche Versuche wurden mit verschiedenen organischen und anorganischen Lösungen angestellt, und auch mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Olivenöl u. s. w. Die beobachteten

[1]) Ann. Chim. Phys. (3) **30**, 232.

Hosted by Google

Volumänderungen waren beim Wasser $^1/_{420}$, beim Alkohol $^1/_{93}$ und beim Äther $^1/_{59}$. Die grössten Veränderungen wurden mit den am leichtesten beweglichen Flüssigkeiten erzielt; Versuche mit Quecksilber blieben erfolglos, jedoch ist dies in einem vollkommen luftleeren Raume, wo das Quecksilber das Glas benetzt, ein ganz gewöhnliches Vorkommnis und kann oft in frisch ausgekochten Barometern beobachtet werden. Es scheint, dass ein Körper, der von einer Flüssigkeit benetzt wird, diese festhält; und obgleich die Flüssigkeit leicht losgerissen werden kann, so bleibt doch eine Schicht an dem Körper hängen, die, in Übereinstimmung mit den Berthelotschen Experimenten, nur durch beträchtlichen Kraftaufwand entfernt werden kann. Dies wird auch durch Bunsens Versuch über die kapillare Gasabsorption bestätigt[1]); denn er zeigte, dass die am Glase haftende Wasserschicht fast gar keinen Dampfdruck hat.

In Berthelots erstem Experimente bei 28°, wo das Wasser alle Punkte der inneren Fläche benetzte und den ganzen Raum ausfüllte, beobachtete er bei fallender Temperatur keine Veränderung des Volums, da die Glaswände, indem sie die Oberfläche des Wassers in allen Punkten festhielten, die gewöhnliche Zusammenziehung des Wassers, wie sie bei fallender Temperatur eintritt, verhinderten. Die Zugkraft bei demselben Experimente betrug bei 18° ungefähr 52 kg pro qcm, vorausgesetzt, dass der Koëffizient des negativen Druckes derselbe war, wie der des positiven. Der Ausdruck „negativer Druck“ bedeutet die Kraft, die das Volum einer Flüssigkeit vergrössert, ohne deren Temperatur zu verändern. Das Resultat bei Alkohol deutet auf einen negativen Druck von 107 kg pro qcm, und bei Äther auf einen solchen von 108 kg hin.

O. Reynolds[2]) (Über die innere Kohäsion von Flüssigkeiten) benutzte eine 152 cm lange Barometerröhre, deren unteres offenes Ende aufwärts gebogen war. Nachdem diese mit luftfreiem Wasser gefüllt und sodann das Wasser durch Quecksilber verdrängt worden war, blieb zwischen dem Glase und dem Quecksilber eine Schicht Wasser zurück, die die beiden Körper benetzte. Reynolds brachte diesen Apparat sodann in eine aufrechte Stellung, und das Quecksilber füllte die ganze Röhre, obgleich diese doppelt so lang wie die barometrische Höhe war; dieses war selbst dann der Fall, wenn das offene Ende evakuiert wurde. Bei diesem Experimente müssen daher die Flüssigkeiten in dem oberen Teile der Barometerröhre unter einem negativen Drucke von etwa zwei Atmosphären gewesen sein. Ähnliche Experimente wurden von Donny[3]) und

[1]) Wied. Ann. **24**, 321.

[2]) Memoirs of the Manch. Lit. phil. soc. **7**, 1 (1882).

[3]) Ann. Chim. Phys. **16**, 167 (1846).

Hosted by Google

J. Moser[1]) beschrieben. An anderer Stelle beschreibt Reynolds einige Experimente, worin negativer Druck mit Hilfe von zentrifugaler Kraft erzeugt wurde. Die U-förmige Röhre *BDF*, Fig. 1, rotiert mit grosser Geschwindigkeit um den Mittelpunkt *A*. Die Flüssigkeit befindet sich in dem Teile *BDF* der Röhre. Die Geschwindigkeit der Rotation, die Entfernung von *A* und das Gewicht des Teiles *BD* geben die Daten für die Berechnung des negativen Druckes oder der Zugkraft beim Punkte *B*. Reynolds Versuch mit Wasser ergab einen Zug bei *B* von fünf Atmosphären, ehe es abriss. Bei derselben Versuchsanordnung erlangte Worthington[2]) mit Alkohol acht Atmosphären und mit Schwefelsäure zwölf.

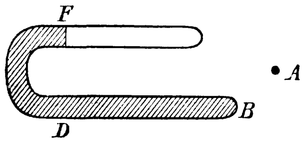


Fig. 1.

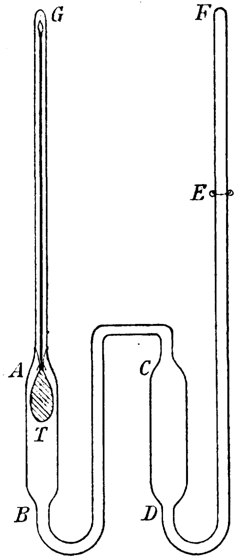


Fig. 2.

Die obigen Experimente beweisen, dass Flüssigkeiten eine entschiedene Zugfestigkeit besitzen, und dass negativer Druck das Volum der Flüssigkeit vergrössert.

Die numerischen Verhältnisse zwischen der Veränderung des Volums und dem negativen Drucke, der diese hervorruft, werden von Worthington (l. c.) angegeben.

Die Flüssigkeit, mit der der Versuch gemacht werden soll, wird unter negativem Druck nach der Methode von Berthelot gebracht. Die nebenstehende Figur 2 diene zur Erklärung. Die Flüssigkeit befindet sich in dem Teile *ABCDEF*. In den Teil *AB* ist eine dickwan-

[1]) Pogg. Ann. **160**, 138 (1877). [2]) Phil. Trans. **183**, 355.

dige Thermometerkugel eingeschmolzen, deren kapillarer Hals AG aus dem Apparat hervorragt. Die Veränderung in der Höhe des Quecksilberfadens zeigt den Druck oder die Zugkraft auf die Wandung der Thermometerkugel an. Der Teil des Apparates, der dieses Manometer enthält, wird unter konstanter Temperatur gehalten, während die Temperatur des Teiles CD nach Wunsch geändert werden kann. Wenn man nun den Teil CD erwärmt, so füllt die Flüssigkeit den ganzen Apparat an. Bei der Erhöhung der Temperatur über diesen Punkt, der der Nulldruckpunkt ist, erhält man positiven Druck. Dieser wirkt auf die Thermometerkugel ein und bringt das Quecksilber in dem kapillaren Hals G zum Steigen. Wenn man dagegen die Temperatur unter den Nulldruckpunkt sinken lässt, und wenn die Flüssigkeit dann noch immer den ganzen Raum einnimmt, so übt dieselbe einen Zug auf die Innenflächen des Apparates und auf die Wandungen der Thermometerkugel aus, und der fallende Quecksilberfaden zeigt den negativen Druck an.

Vermittelst eines bei E eingeschmolzenen Platindrahtes, der durch einen elektrischen Strom zum Glühen gebracht werden kann, lässt sich die Flüssigkeit in irgend einem passenden Augenblicke losreissen, und die Volumänderung kann, nachdem das Wasser zum Nulldruckpunkte zurückgekehrt ist, auf diese Weise gemessen werden. Der Apparat wurde sorgfältig kalibriert, wobei auf seine Elastizität gebührend Rücksicht genommen wurde. Die Benutzung dieses Apparates verlangt Geduld und Geschicklichkeit, doch liefert derselbe augenscheinlich sehr genaue Resultate.

Das Experiment mit Alkohol zeigt, dass die Veränderung des Volums zwischen einem Drucke von zwölf Atmosphären positiv und siebzehn Atmosphären negativ gleichmässig ist, d. h. die Kurve des Druckvolums ist eine gerade Linie, und der Drucknullpunkt tritt nicht aus dieser Linie heraus. Die Annahme Berthelots, dass das Wasser einem Drucke von fünfzig Atmosphären ausgesetzt ist, ist daher durch diese Experimente gerechtfertigt; jedoch muss man fünfzig Atmosphären nicht als die wirkliche Zugfestigkeit ansehen. Diese kann viel grösser sein. Um sie zu messen, bedarf man einer Fläche, die an der Flüssigkeit so lange haftet, wenn sie einer Zugkraft ausgesetzt ist, bis die Flüssigkeit selbst losbricht. Dieses Losbrechen muss an allen Punkten in demselben Augenblick geschehen. Von dem numerischen Werte der Zugfestigkeit kann man sich einen Begriff bilden, wenn man die Ansichten von Stefan[1]) in Erwägung zieht. Dieser setzt die Arbeit, die nötig ist,

[1]) Wied. Ann. **29**, 655.

Hosted by Google

ein Teilchen aus dem Inneren einer Flüssigkeit an die Oberfläche zu bringen, derjenigen gleich, der es bedarf, ein Teilchen der Oberfläche in Dampf zu verwandeln. Die Summe dieser Arbeiten gleicht der latenten Wärme der Verdampfung. Stefan glaubt, dass ein Teilchen im Inneren einer Flüssigkeit unter viel grösserem „Drucke“ ist, als ein Teilchen der Oberflächenschicht, und dieses wiederum unter grösserem „Drucke“, als ein Teilchen im dampfförmigen Zustande. Die Veränderung im Drucke auf der Strecke von einem Punkte im Inneren bis zu einem Punkte oberhalb der Oberfläche wird als proportional der Arbeit angesehen, die nötig ist, dieses Teilchen diese Strecke entlang zu befördern, d. h. proportional der Verdampfungswärme, vorausgesetzt, dass keine molekulare Veränderung stattfindet: $p_2 - p_1 = CA$; p_1, resp. p_2 ist der Druck bei den Punkten M_1, resp. M_2, die sich in der erwähnten Strecke befinden. C ist die Dichtigkeit der Flüssigkeit, die konstant ist, und A ist die Arbeit für eine Volumeinheit. Wo p_1 den Dampfdruck bedeutet, kann man es im Vergleiche mit p_2 ausser Betracht lassen. Nach dieser Gleichung kann man die Zugfestigkeit berechnen.

O. Tumlirz[1]) erhält, von der van der Waalsschen Gleichung $\left(p + \frac{c}{v^2}\right)(v - a) = RT$ ausgehend, die Formeln:

$$\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 12{\cdot}225\, m \frac{(v-a)^2}{Tv} \qquad (1)$$

und:

$$(v_1 - v_{\prime\prime}) = 12{\cdot}225\, m \frac{(p_{\prime\prime} - p_1)(v_1 - a)}{T}(v_{\prime\prime} - a)\cdot \qquad (2)$$

m bedeutet kg Moleküle, v cbm, p Atmosphären und T absolute Temperatur. Diese Gleichung giebt die Kompressibilität einer Flüssigkeit, sowie auch die Veränderung dieser Kompressibilität mit dem Drucke an. Nach Gleichung (2) berechnete er die Werte des konstanten (a) für verschiedene Flüssigkeiten.

In einem späteren Aufsatze erlangte Tumlirz[2]) durch Integrieren der obigen Gleichung (1) die Formel:

$$(p + P)(v - a) = \frac{T}{12225\, m} \qquad (3)$$

als die Zustandsgleichung einer Flüssigkeit, wo P eine Funktion der Temperatur ist. Tumlirz giebt Gründe dafür an, warum er P als den Kohäsionsdruck einer Flüssigkeit betrachtet, und nach dieser Gleichung

[1]) Sitzungsber. der Wiener Akademie **109**, Abtg. IIa, 837.
[2]) Sitzungsber. der Wiener Akademie **110**, Abtg. IIa, 437.

Hosted by Google

und nach den berechneten Werten von a hat er P für Schwefelkohlenstoff zu 2080 Atmosphären, für Chloroform zu 1790, für Benzin zu 1720, für Alkohol zu 2000 und für Wasser zu 5360 berechnet. Diese Werte sind Funktionen der Temperatur und nehmen mit zunehmender Temperatur ab. Tumlirz folgert fernerhin, dass die Arbeit für den Transport eines Teilchens aus dem Inneren an die Oberfläche nicht immer dieselbe zu sein braucht, wie die für die Entfernung eines Teilchens von der Oberfläche benötigte Arbeit. Bei Wasser ist z. B. die Arbeit für die Entfernung des Oberflächenteilchens 3·7 mal so gross, wie die Arbeit für die Beförderung des Teilchens aus dem Inneren an die Oberfläche. Bei Alkohol ist sie 2·7 mal so gross, und bei den anderen erwähnten Flüssigkeiten ist die Arbeit in beiden Fällen dieselbe.

Diese Betrachtungen und Berechnungen von Stefan und Tumlirz scheinen mir die Zugfestigkeit der Flüssigkeiten darzustellen. Danach würde es eine Zugkraft von ungefähr 1430 kg per qcm in Anspruch nehmen, um die Oberflächenschicht von einer Quantität Alkohol zu entfernen und einen negativen Druck von etwa 2000 Atmosphären, um im Inneren dieser Flüssigkeit einen Bruch hervorzurufen. Diese Zahlen haben dieselbe Grössenordnung wie die beobachtete Zugfestigkeit von Metallen. Die Zugfestigkeit des Silbers wird zu 2900 kg, die des Kupfers zu 3900, die des Stahls zu 7700 und die von Eichenholz zu 970 pro qcm angegeben.

Die obigen Betrachtungen von Stefan und Tumlirz scheinen jedoch darauf hinzudeuten, dass die Zugfestigkeit eines festen Körpers um den Betrag der Schmelzwärme grösser sein muss als die seiner Flüssigkeit. Die Zugfestigkeit eines Drahtes erhält man dadurch, dass man die Zugkraft ermittelt, die nötig ist, ihn zu brechen. Das erlangte Resultat kann jedoch bedeutend niedriger sein als die wirkliche Zugfestigkeit, wenn man die wirkliche Zugfestigkeit als die Kraft ansieht, die erforderlich ist, eine Flächeneinheit auseinander zu ziehen, so dass alle Punkte dieser Flächeneinheit in demselben Augenblicke nachgeben. Wenn man die Fragmente von Versuchsstücken zusammensetzt, so berühren sich nur die Kanten, indem sie einen hohlen Raum zwischen sich lassen. Dieses deutet darauf hin, dass der Bruch von der Mitte ausging, und dass die äusseren Teilchen zuletzt brachen, d. h., dass eine auf einen Draht wirkende Zugkraft nicht für alle Teile des Querschnittes denselben Wert hat. Die sich ergebenden Zahlen stellen eben eine reissende Kraft dar. Die Zugfestigkeit ist bedeutend grösser.

Hosted by Google

Flüssigkeiten reissen natürlich mit noch viel grösserer Leichtigkeit, aber sie können, wie die obigen Experimente zeigen, einer sehr starken Zugkraft widerstehen, vorausgesetzt, dass diese gleichmässig auf alle Teile der Oberfläche ausgeübt wird.

Dixon und Joly (Ascent of Sap)[1]) haben ähnliche Experimente wie die von Berthelot angestellt. Sie beweisen, dass diese Erscheinungen selbst dann mit Leichtigkeit eintreffen, selbst wenn die Flüssigkeiten mit Luft oder Gasen gesättigt sind. Die Experimente konnten auch dann noch ausgeführt werden, wenn man Holzstückchen in die Flüssigkeiten einführte. Die Resultate zeigten, dass das Wasser dem Holze fester anhaftet als dem Glase.

Eine Abhandlung von Askenasy: Über das Saftsteigen[2]), beschreibt einige Experimente, die sich ebenfalls mit der Erscheinung des negativen Druckes befassen. Ein Trichter wurde mit einer einen Meter langen Röhre versehen und oben durch eine Gipsplatte verschlossen. Darauf wurden die Röhre und der Raum unter der Platte mit einer gesättigten Gipslösung gefüllt. Das Wasser verdunstete nun durch die poröse Gipsplatte, wodurch frisches Wasser durch die Röhre aufgezogen wurde. Askenasy fand, dass Quecksilber auf diese Weise bis zu einer Höhe aufgezogen werden konnte, die grösser war als die barometrische. Er beobachtete 75·3 und 89·3 cm. Sobald die Quecksilbersäule über Barometerhöhe stand, war das Wasser in dem Trichter unter negativem Drucke. Askenasy wies ungefähr 13 cm negativen Druck nach. Der Zweck dieser Experimente war, das alte Problem der Zirkulation des Saftes in Bäumen zu lösen.

Die Idee der Zugfestigkeit der Flüssigkeiten und Lösungen ist, wie es mir scheint, mit dem Problem der Zirkulation des Saftes in Bäumen verbunden. Die Zugfestigkeit des Saftes und die Verdunstung von den Blättern und Lenticellen aus giebt eine physikalische Erklärung der Bewegung des Wassers von der die Wurzel umgebenden Erde bis zu den Blättern und darüber hinaus, selbst in den höchsten Bäumen.

Diese Gedanken über die Zirkulation des Saftes in Bäumen kamen mir schon vor mehr als einem Jahre, und da ich in der botanischen Litteratur nicht bewandert bin, so machte ich einige Experimente, die denen von Askenasy ähnlich waren, mit dem Unterschiede, dass mein Trichter durch eine eingekittete poröse Porzellanplatte ver-

---

[1]) Phil. Trans. **186**, 563.

[2]) Verhandl. des Naturhist. med. Vereins zu Heidelberg, März 1895.

Hosted by Google

schlossen war. In dieser porösen Platte bildete ich mir sodann eine halbdurchlässige Scheidewand aus Ferrocyankupfer in der folgenden Weise. Die Platte wurde zuerst evakuiert, dann wurde luftfreies Wasser einige Stunden lang durch die Poren gepresst, um jede Spur von Luft daraus zu entfernen. Darauf brachte ich auf der einen Seite der Platte eine Ferrocyankaliumlösung an und auf der anderen Seite eine Lösung von Kupfersulfat, und nachdem die Platte einige Tage lang in Ruhe gelassen wurde, erhielt ich eine gute Scheidewand.

Der Trichter und die zwei Meter lange Röhre wurden mit luftfreiem Wasser gefüllt und umgekehrt in eine Quecksilberwanne eingetaucht. Die erlangte Maximalhöhe betrug 1111 mm (Quecksilber) bei einer Barometerhöhe von 744, was einen negativen Druck von 377 mm bedeutet, ehe das Wasser von der unteren Seite der Platte losriss. Die Höhe scheint von der Zeit abzuhängen, während welcher die Fläche mit dem Wasser in Berührung gewesen ist. So ist in dem oben beschriebenen Experimente das Wasser einige Tage lang in dem Trichter und der Röhre geblieben, ehe ich den Apparat in die Quecksilberwanne einstellte und das Wasser verdunsten liess.

Während dieser Versuche bemerkte ich, dass die Geschwindigkeit des Steigens des Quecksilbers in der Röhre sich mit der Höhe desselben ändert, d. h. die Geschwindigkeit ist eine Funktion des Druckes auf das Wasser, und wenn die Temperatur und der Teildruck des Wasserdampfes in der Luft konstant bleiben, so muss die Veränderung der Geschwindigkeit des Steigens des Quecksilbers auf eine Veränderung der Verdunstung hindeuten, die wiederum eine Veränderung des Dampfdruckes anzeigt. Um die Temperatur und den atmosphärischen Dampfdruck konstant zu halten, brachte ich einen Thermostat um den Trichter an, und über die poröse Platte trieb ich einen schnellfliessenden Luftstrom, so dass die Geschwindigkeit der Verdunstung allein von dem Dampfdruck des Wassers abhing. Unter diesen Vorsichtsmassregeln nahm die Geschwindigkeit der Verdunstung mit der zunehmenden Höhe des Quecksilbers ab, d. h. wenn man den positiven Druck auf das Wasser verminderte, so verminderte sich auch der Dampfdruck desselben, und dieser Vorgang blieb vollkommen gleichmässig bis zu wenigstens einer halben Atmosphäre unterhalb des Nulldruckpunktes herab. Jedoch war es unmöglich, aus diesen Versuchen ganz übereinstimmende Resultate zu erlangen; dieselben können eben nur die Richtung der Veränderungen andeuten.

Aus einer grossen Reihe von Beobachtungen habe ich die folgende Tabelle als charakteristisch ausgewählt:

Hosted by Google

Höhe der Quecksilbersäule in mm	Geschwindigkeit des Steigens des Quecksilbers pro Minute
565	
	1·56
589	
	1·53
612	
	1·53
635	
	1·53
658	
	1·50
680	
	1·49
725	
	1·51
748	
	1·51
838	
	1·26
857	
	1·40
878	

Theoretische Erwägungen verlangen ebenfalls abnehmenden Dampfdruck unter zunehmendem negativen Druck[1]), vorausgesetzt, dass eine Veränderung des Volums stattfindet, und wenn diese Veränderung, sowie auch der Druck, der sie verursacht, bekannt sind, so kann die Veränderung des Dampfdruckes darnach leicht berechnet werden, gerade wie ähnliche Systeme mit positivem Druck auf die Flüssigkeit allein von Thomson[2]), Poynting[3]), Le Chatelier[4]), Riecke[5]), Lewis[6]), Ostwald[1]) und anderen behandelt worden sind.

Das obige System unterscheidet sich von den meisten anderen in einem sehr wichtigen Punkte: Der Dampf steht in freier Verbindung mit der Flüssigkeit, aber diese ist unter einem ganz anderen Drucke als der Dampf. Ein solches System hat einen Freiheitsgrad mehr als das System Dampf—Flüssigkeit, wo der Druck in beiden Phasen gleichmässig ist. Thompson und Poynting (loc. cit.) haben das System Eis—Wasser in einem Cylinder mit einem Stempel, der nur das Wasser, nicht aber das Eis durchlässt, behandelt, und geben vermittelst eines Kreisprozesses die Veränderung der Temperatur mit dem Drucke auf das Eis allein an zu:

$$p - w = \frac{Po}{\varrho},$$

wo p und w der Dampfdruck des Wassers, bezw. des Eises, P der Druck und o und ϱ die Dichtigkeit des Wassers, bezw. Dampfes sind.

Hieraus berechnen Thompson und Poynting die Erniedrigung der Gleichgewichtstemperatur für Eis—Wasser zu 0·087° per Atmosphäre, während bei einem System von gleichem Drucke auf das Eis und das Wasser die Erniedrigung 0·00750 per Atmosphäre beträgt, was

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2^2, 362.
[2]) Proc. Roy. Soc. **11**, 473. [3]) Phil. Mag. (5) **12**, 32.
[4]) Compt. rend. Januar 1892. — Diese Zeitschr. **9**, 335 (1892).
[5]) Wied. Ann. **54**, 731. [6]) Diese Zeitschr. **35**, 346 (1900).

Hosted by Google

nur $^1/_{11}$ der Erniedrigung ist, die sich ergiebt, wenn das Eis allein einem Drucke unterworfen wird.

Villard[1]) und Schiller[2]) haben mit dem System Flüssigkeit—Dampf unter ungleichmässigem Drucke qualitative experimentelle Resultate erzielt. Sie experimentierten mit Brom, Äther und Chloroform. Die Flüssigkeiten wurden einem Drucke ausgesetzt in der Weise, dass man ein indifferentes Gas hineinpresste. Dieses geschah unter der Voraussetzung, dass das Gas auf die Flüssigkeiten drücken würde, ohne den Dampf zu beeinflussen, und man fand, dass die Konzentration des Dampfes in dem Raume über der Flüssigkeit sich unter zunehmendem Drucke vergrösserte, wie die Theorie es verlangt.

Die Beziehung zum osmotischen Drucke.

Wenn man eine lösbare Substanz mit einem Lösungsmittel umgiebt, so löst sich die Substanz, und sie diffundiert unter dem Einflusse des osmotischen Druckes in allen Richtungen bis zu den Grenzen des Lösungsmittels. Dort und nur dort findet der gelöste Stoff einen Halt gegen sein weiteres Vordringen. Wenn das Gleichgewicht erlangt ist, so ist die Konzentration in der Lösung überall gleichmässig, und die aufgelöste Substanz übt an allen Punkten der Flüssigkeitsgrenzen einen Druck nach aussen aus. Dieser Druck wirkt darauf hin, das Volum der Flüssigkeit zu vergrössern, wird jedoch durch die Zugfestigkeit der Flüssigkeit im Zaum gehalten. Osmotischer Druck kann daher als negativer Druck auf das Lösungsmittel angesehen werden, und eine Lösung, die im Gleichgewichte mit ihrem Dampfe ist, stellt ein System dar von ungleichmässigem Drucke auf die beiden Phasen; denn der Druck auf die flüssige Phase ist die Summe zweier Druckwirkungen, des positiven Dampfdruckes und des negativen osmotischen Druckes. Die Summe ist immer geringer als der Dampfdruck und hat in der Regel einen sehr grossen negativen Wert. Aus diesen Ausführungen lässt sich ersehen, warum der Dampfdruck eines Lösungsmittels sich verringert, wenn eine Substanz darin aufgelöst wird, da der osmotische Druck ein negativer Druck auf das Lösungsmittel ist, und da oben nachgewiesen worden ist, dass die mechanische Anwendung eines negativen Druckes den Dampfdruck vermindert. Die quantitative Beziehung zwischen negativem Druck und der Erniedrigung des Dampfdruckes erhält man durch einen Kreisprozess, und danach kann man die Er-

---

[1]) Journ. Phys. (5) **5**, 453.

[2]) Wied. Ann. **53**, 398 u. **60**, 755.

Hosted by Google

niedrigung des Dampfdruckes für einen gegebenen negativen Druck berechnen und umgekehrt.

Die nebenstehende Fig. 3 macht die Beziehung zwischen negativem Druck und osmotischem Druck klar. In der Röhre *CD* an der rechten Seite befindet sich eine Lösung, und bei *D* ist eine nur für das Lösungsmittel durchlässige Scheidewand. Die aufgelöste Substanz übt an den Grenzen der Lösung und auf die Scheidewand einen Druck nach aussen aus. Darnach zu urteilen sollte dieser Druck das Volum der Lösung vergrössern, dieses wird jedoch durch die Zugfestigkeit der Lösung verhindert und kann nur dadurch hervorgerufen werden, dass man eine frische Quantität des Lösungsmittels einführt, was vermittelst der halbdurchlässigen Scheidewand bei *D* geschehen kann. Der Druck auf die Seiten der Röhre ist dann lediglich der hydrostatische Druck der Lösung, und das Lösungsmittel fliesst bei *D* ein, bis das Gewicht der Lösung dem osmotischen Drucke gleich ist. Aus den Abhandlungen von Gouy und Chaperon[1]) und Arrhenius[2]) wissen wir, dass der Dampfdruck bei *C* um das Gewicht der Dampfsäule *DC* geringer ist als der Dampfdruck bei *D*, wenn sich das System im Gleichgewicht befindet, sonst wäre ein perpetuum mobile zweiter Art möglich. — Nehmen wir nun eine ähnliche Röhre, unten offen und oben bei *A* durch eine halbdurchlässige Scheidewand geschlossen, die dem Dampf freien Zutritt zu dem Wasser in der Röhre gewährt. Das Wasser benetzt die Scheidewand und die Wandungen der Röhre und wird durch seine Zugfestigkeit in seiner Lage in der Röhre festgehalten. Da sich beide Systeme in einem luftleeren Raume befinden, so muss die Flüssigkeit in der Röhre links unter einem negativen Drucke sein, welcher bei irgend einem Punkte dem Gewichte der Wassersäule von demselben Punkte bis zum Niveau des Wassers in der Wanne gleichkommt. Wenn sich das System im Gleichgewicht befindet, so ist der Dampfdruck bei *A* um das Gewicht der Dampfsäule *AE* geringer als der Dampfdruck bei *E*, d. h. der

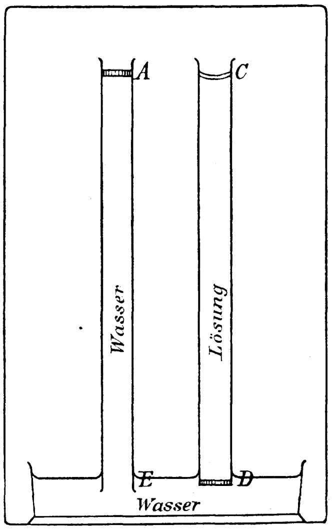


Fig. 3.

[1]) Ann. Chim. Phys. (6) **13**, 124. [2]) Diese Zeitschr. **3**, **115** (1889).

Dampfdruck am oberen Ende der beiden Säulen ist derselbe, wenn die beiden Säulen gleich hoch sind. Daraus lässt sich folgern, dass der negative Druck bei A, der die Wassersäule trägt, dem osmotischen Drucke der die Lösung trägt, gleich ist, vorausgesetzt, dass man den Unterschied der Dichtigkeit der beiden Säulen in Rechnung zieht.

Um die quantitative Beziehung zwischen dem negativen Druck und der Erniedrigung des Dampfdruckes zu erhalten, braucht man nur eine isotherme, reversible Umwandlung von Wasser zu Dampf und weiter bis zu Wasser unter negativem Druck und dann zurück zum Anfangszustand auszuführen.

1. Ein Cylinder mit beweglichem Stempel wird teilweise mit Wasser gefüllt, welches bei konstanter Temperatur T gehalten wird. Der Stempel wird fortdauernd einem Drucke p_1 ausgesetzt, der dem Dampfdrucke des Wassers bei T gleichkommt. Nunmehr lässt man 18 g des Wassers verdampfen, und die Maximalarbeit ist gleich:

$$+ p_1 (V_1 - \varphi).$$

φ ist das molekulare Volum des Wassers, und V_1 ist das molekulare Volum des Wasserdampfes bei T und p_1.

2. Den Dampf lässt man isotherm ausdehnen, bis sich der Druck von p_1 auf p_2 vermindert hat. p_2 ist der Dampfdruck des Wassers unter dem negativen Druck P bei der Temperatur T. Die Maximalarbeit gleicht:

$$+ p_1 V_1 \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

3. Man bringe nun diesen Dampf in Berührung mit einer Flüssigkeit unter negativem Drucke (etwa bei A Fig. 3 in der Röhre links), lasse ihn sodann durch die Scheidewand dringen und unter negativem Drucke P zu Wasser kondensieren. Die erhaltene Arbeit gleicht:

$$- p_2 (V_2 - \varphi),$$

und da der negative Druck um das Volum $\varphi + Pk\varphi$ zunimmt (k ist der Koëffizient des negativen Druckes), so ist die Arbeit gleich:

$$- P(\varphi + Pk\varphi).$$

4. Man entferne nun den Druck von den 18 g Wasser, und die Arbeit ist:

$$+ P(Pk\varphi).$$

Da diese Transformation in allen Teilen isotherm und reversibel ist, so ist die nach aussen geleistete Arbeit gleich Null:

$$p_1 (V_1 - \varphi) + p_1 V_1 \ln \frac{p_2}{p_1} - p_2 (V_2 - \varphi) - P(\varphi + Pk\varphi) + P(Pk\varphi) = 0.$$

Nach dem Boyleschen Gesetze ist $p_1 V_1 = p_2 V_2$, und da φ ver-

glichen mit V sehr klein ist, so kann der kleine Unterschied $(p_1\varphi - p_2\varphi)$ ausser Betracht gelassen werden:

$$p_1 V_1 \ln \frac{p_2}{p_1} = P\varphi$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{P\varphi}{p_1 V_1}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \varepsilon^{\frac{P\varphi}{p_1 V_1}} = 1 + \frac{P\varphi}{p_1 V_1} + \cdots$$

$$p_2 = p_1 + \frac{P\varphi}{V_1}$$

$$p_1 - p_2 = \Delta p = -\frac{P\varphi}{V_1}.$$

Als erste Annäherung ist die durch den negativen Druck P hervorgerufene Erniedrigung des Dampfdruckes einer Flüssigkeit dem Drucke und dem molekularen Volum proportional und dem molekularen Volum des Dampfes umgekehrt proportional. Das negative Zeichen deutet an, dass der Dampfdruck mit zunehmendem negativen Drucke abnimmt. Poynting (l. c.) und besonders Ostwald[1]) haben die Beziehung zwischen dem positiven Druck und der daraus folgenden Veränderung des Dampfdruckes abgeleitet:

$$\pi - p = + \frac{P\varphi}{V}$$

und die relative Dampfdruckvermehrung:

$$\frac{\pi - p}{p} = \frac{P\varphi}{pV} = \frac{P\varphi}{RT}.$$

Diese unterscheidet sich von der für negativen Druck abgeleiteten Gleichung nur in Bezug auf die Zeichen.

Ein Blick auf das Diagramm, Fig. 3, zeigt, dass der osmotische Druck eine Säule der Lösung von derselben Höhe wie die der Wassersäule tragen muss, wenn der osmotische Druck und der negative Druck dieselbe Erniedrigung des Dampfdruckes hervorbringen sollen. Gewöhnlich ist jedoch die Dichtigkeit dieser beiden Säulen verschieden, und der osmotische Druck bei C wird durch das Gewicht, das er bei C trägt, gemessen. Wenn der aufgelöste Stoff, wie gewöhnlich angenommen wird, unabhängig ist von dem Lösungsmittel, dann ist der Druck, den derselbe auf die Scheidewand bei D ausübt, um das Gewicht der Säule DC des aufgelösten Stoffes grösser als der Druck, den

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, 362.

Hosted by Google

der aufgelöste Stoff auf die Oberfläche C ausübt. Daraus folgt, dass das Gewicht, das der osmotische Druck bei C trägt, gleich dem Gewichte der Lösung in der Säule, vermindert um das Gewicht des gelösten Stoffes in der Säule ist. Darnach muss die obige Gleichung, die für den negativen Druck abgeleitet wurde, für den osmotischen Druck entsprechend geändert werden.

$$\text{Osmotischer Druck } P = \frac{\Delta p V}{\varphi(d-g)}.$$

$$d \text{ bedeutet } \frac{\text{Masse}}{\text{ccm}} \text{ der Lösung und}$$

$$g \text{ bedeutet } \frac{\text{Masse des gelösten Stoffes}}{\text{ccm}}.$$

A. A. Noyes[1]) hat uns darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Ableitung der Beziehung zwischen osmotischem Druck und osmotischer Arbeit der Volumfaktor zu wenig beachtet wurde. Er hat nämlich die Frage über die Volumänderung des osmotischen Druckes aufgeworfen und behauptete, dass diese Volumänderung nicht das Volum des Wassers, welches zu einer unendlich grossen Menge der Lösung hinzugefügt ist, betreffe, sondern vielmehr dieses Volum, um die Volumänderung vermehrt, welche es durch den osmotischen Druck erfährt. Noyes meinte, dass der gelöste Stoff das Volum des zugefügten Lösungsmittels, um den Kompressibilitätskoëffizient mal den osmotischen Druck vermehrt, also glaubte er, dass der gelöste Stoff einen negativen Druck auf das Lösungsmittel ausübt[2]).

Diese Ansichten von Noyes wurden von Dieterici[3]) in Frage gestellt, indem er behauptete, dass die Flüssigkeiten nicht eine genügende Zugfestigkeit besitzen. Aber die Versuche, welche hier citiert sind, zeigen uns, dass die Flüssigkeiten fähig sind, sehr grossen negativen Drucken zu widerstehen, auch wenn die Bedingungen viel ungünstiger als z. B. in einer Lösung sind. Auch wurde bewiesen, dass der negative Druck eine entsprechende Volumvermehrung verursachte; daher scheinen die Ansichten von Noyes gerechtfertigt zu sein. Wir können noch weitergehen, wie es hier versucht worden ist, und den negativen Druck, welchen der gelöste Stoff auf das Lösungsmittel ausübt, als die Ursache der Dampfdruckerniedrigung der Lösung ansehen, da hier bewiesen ist, dass der Dampfdruck durch einen mechanisch ausgeübten negativen Druck erniedrigt wird.

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 57 (1890); **28**, 220 (1897); **35**, 707 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **35**, 709. 721 (1900).

[3]) Diese Zeitschr. **29**, 139 (1899).

Hosted by Google

Es kann auch gezeigt werden, dass ein gegebener osmotischer Druck dieselbe Dampfdruckerniedrigung wie ein gleich grosser negativer Druck verursachen wird, wenn man die Resultate der Gefrierpunktserniedrigung benutzt. Es wurde von Loomis, Raoult und anderen gefunden, dass eine $^1/_{10}$-norm. wässerige Lösung eines undissociierten Stoffes einen Gefrierpunkt von $-0{\cdot}0187^0$.

Unterhalb 0^0 ist die Dampfdruckkurve des Eises 0·044 mm per Grad niedriger als die des Wassers[1]); nun ist der Dampfdruckunterschied der beiden Kurven bei $-0{\cdot}0178^0$ gleich 0·00824 mm. Also zeigt eine $^1/_{10}$-norm. wässerige Lösung mit einem (angenommenen) osmotischen Druck von 2·24 Atmosphären eine Dampfdruckerniedrigung von 0·00824 mm. Nun fragen wir, was für eine Dampfdruckerniedrigung ein mechanischer negativer Druck von 2·24 Atmosphären verursachen wird. Nach der oben gegebenen Gleichung $-\Delta p = \frac{P\varphi}{V}$, wo P 2·24 negative Atmosphären bedeutet, φ das Volum von 18 g Wasser und V das Volum von 18 g Wasserdampf bei 0^0 und 4·569 mm, berechnet man $-\Delta p = \frac{22{\cdot}4 \times 1033 \times 4{\cdot}569}{273 \times 8469} = 0{\cdot}0082$ mm, welches Resultat mit dem vorhergehenden übereinstimmt.

Für sehr verdünnte Lösungen braucht der Faktor $(d-g)$ nicht in Betracht gezogen zu werden, weil diese Korrektion für eine $^1/_{10}$-norm. Lösung nur ein wenig von der Einheit verschieden ist, aber bei konzentrierteren Lösungen darf dieser Faktor nicht vernachlässigt werden. Dies kann z. B. bei normalen Lösungen schon einen Fehler von 3 % ausmachen. Man kann nun fragen, wie sollen wir diese Volumkorrektion anbringen? Noyes (l. c.) betrachtet das Volum der zugefügten Flüssigkeit, vermehrt um den Zuwachs, welchen diese durch den osmotischen Druck erfährt, als den Volumfaktor der osmotischen Arbeit. Das heisst, das Volum, welches die hinzugefügte Flüssigkeit einnimmt, wenn sie in der Lösung ist, und nach dieser Betrachtungsweise wird der osmotische Druck bei C (Fig. 3) das Gewicht der ganzen Säule minus das Gewicht des gelösten Stoffes tragen, also $P = -\frac{\Delta p V}{\varphi(d-g)}$, wo d $\frac{\text{g-Lösung}}{\text{ccm}}$ und g $\frac{\text{g gelöster Stoff}}{\text{ccm}}$ bedeuten.

Dagegen betrachten andere Forscher die Veränderung der Lösung, die eintritt, wenn eine Volumeinheit des Lösungsmittels zu einer unendlich grossen Menge der Lösung hinzugefügt wird, als die Volumänderung des osmotischen Druckes, und das Produkt dieser beiden als

[1]) Kirchhoff, Pogg. Ann. **103**, 206. — Poynting, Phil. Mag. (5 **12**, 32.

Hosted by Google

die osmotische Arbeit. Nach dieser Betrachtungsweise bedeutet dies, dass der osmotische Druck bei C (Fig. 3) das Gewicht der ganzen Säule der Lösung trägt, und demnach ist das Mass des osmotischen Druckes gleich $P = -\frac{\Delta p V}{\varphi(d)}$. Die Entscheidung zwischen diesen Gesichtspunkten scheint von der Lösung eines wichtigen Problems abzuhängen, nämlich des Problems der Unabhängigkeit vom Lösungsmittel und gelöstem Stoff.

Erfahrungsgemäss gehorcht der osmotische Druck den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac, und daher ist man geneigt, die Unabhängigkeit von Lösungsmittel und gelöstem Stoff zuzugeben, aber wie Nernst[1]) bemerkt, besitzen wir zur Zeit kein Mittel, um diese Frage zu beantworten, und dabei ist g in dem Faktor $(d-g)$ als $\frac{\text{g gelöster Stoff}}{\text{ccm}}$ zu betrachten, falls Lösungsmittel und gelöster Stoff ganz unabhängig sind. Giebt es aber irgend eine Verbindung zwischen einem gelösten Stoffe und seinem Lösungsmittel, so ist (g) entsprechend grösser zu nehmen.

Diese Abhandlung enthält:

1. Eine Zusammenfassung der Litteratur den negativen Druck betreffend, und eine theoretische Überlegung über die Zugfestigkeit von Flüssigkeiten.

2. Die experimentelle Arbeit über die Dampfdruckerniedrigung, welche durch einen auf Flüssigkeiten allein ausgeübten negativen Druck verursacht wird.

3. Der osmotische Druck kann als ein negativer Druck auf das Lösungsmittel betrachtet werden und führt zu der folgenden Beziehung:

$$P = -\frac{\Delta p V}{\varphi(d-g)}.$$

[1]) Theoretische Chemie 430.

University of Michigan, Juli 1902.

Eine Bemerkung zu der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung für die latente Wärme.

Von

K. Hällstén.

In der bekannten, von Clapeyron und Clausius bewiesenen Gleichung:

$$r = T\frac{dp}{dT}(w - v)$$

soll ausgedrückt werden, dass die latente Wärme r gleich der Summe der äusseren Arbeit $p(w - v)$ und der inneren Arbeit ϱ ist; die Gleichung wird dann:

$$r = p(w - v) + \varrho = T\frac{dp}{dT}(w - v). \quad (1)$$

Jedes Glied und jeder Ausdruck in dieser Gleichung hat die Bedeutung von Energie; gewöhnlich werden diese Energien in kalorischem Masse angegeben; für die hier unten berücksichtigten Zwecke nehmen wir an, dass dieselben in mechanischem Masse, Liter- oder Kubikcentimeter-Atmosphären, gemessen sind. Weiter geben wir dieser Gleichung die Form:

$$\frac{r}{w - v} = p + \frac{\varrho}{w - v} = T\frac{dp}{dT}. \quad (2)$$

In dieser Gleichung haben p und $T\frac{dp}{dT}$ die Bedeutung von Druck, in Atmosphären gemessen; dieselbe Bedeutung oder „Dimension“ hat auch die Grösse $\frac{r}{w - v}$ und ebenso $\frac{\varrho}{w - v}$. Aus der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung geht also eine Druckgrösse $\frac{r}{w - v}$ oder $\frac{\varrho}{w - v}$, deren Differenz gleich dem äusseren Druck p ist, hervor. Um diese Druckgrössen, die selbstverständlich in irgend einer Beziehung zur Veränderung des Aggregatzustandes stehen, in ihnen entsprechenden Masseinheiten zu messen, wurden die kalorischen Einheiten in der Gleichung (1) durch mechanische ersetzt.

Zunächst berücksichtigen wir hier nur die quantitativen Verhältnisse dieser Druckgrössen $\frac{r}{w - v}$ und $\frac{\varrho}{w - v}$; zu diesem Zweck werde in

Hosted by Google

Gleichung (2) für $\frac{\varrho}{w-v}$ die verkürzte Bezeichnung χ eingeführt, wodurch diese Gleichung durch die folgenden ersetzt wird:

$$\frac{\varrho}{w-v} = \chi, \tag{3a}$$

$$p + \chi = \frac{r}{w-v} = T\frac{dp}{dT}, \tag{3b}$$

$$\chi = \frac{r}{w-v} - p = T\frac{dp}{dT} - p. \tag{3c}$$

Nach den Gleichungen (3c) kann der Wert des unbekannten Druckes χ mit Hilfe sowohl von $\frac{r}{w-v}$ wie von $T\frac{dp}{dT}$ berechnet werden, da nämlich der äussere Druck p bekannt ist. Bevor einige Resultate solcher Berechnungen angeführt werden, sei hier eine allgemeine Eigenschaft dieses Druckes χ hervorgehoben. Nach den Gleichungen (3c) ist der Wert desselben durch die Gleichung:

$$\chi = T\frac{dp}{dT} - p$$

bestimmt und kann daher, infolge des Gesetzes für die Dampfdruckkurve, als eine Funktion nur von der Temperatur T, bezw. nur von dem äusseren Druck p betrachtet werden. Die beiden letztgenannten Grössen sind aber konstant, während der in Rede stehende Prozess dauert; infolgedessen hat auch der Druck χ während der Veränderung des Aggregatzustandes einen konstanten Wert.

Die folgenden Resultate der Berechnungen beziehen sich zunächst auf den Übergang von acht, von Regnault untersuchten Stoffen aus dem flüssigen Zustand in den dampfförmigen, nämlich: Wasser, (Äthyl-)Äther, (Äthyl-)Alkohol, Aceton, Chloroform, Chlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Quecksilber. Die Data, auf welche sich die Berechnungen stützen: die Temperatur, der äussere Druck und dessen Differentialkoëffizient nach der Temperatur — die beiden letztgenannten in mm Hg angegeben, und daher in den folgenden Tabellen mit p_1 und $\frac{dp_1}{dT}$ bezeichnet — sind den Tabellen von Zeuner zu seiner mechanischen Wärmelehre[1]) entnommen und in den unten stehenden Tabellen in den ersten vier Kolumnen eingesetzt. Die Berechnungen sind mit Temperaturintervallen von 40° gemacht und beginnen von 20° für die sieben erstgenannten Stoffe, für Quecksilber aber von 160°.

[1]) Mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl. Leipzig 1866.

Hosted by Google

Die Werte für den äusseren Druck p, die Druckgrössen $(p+\chi)$ und χ, alle in Atmosphären gemessen, sind, wie die Überschriften andeuten, in den Kolumnen 5—7 eingeschrieben. Die letzte Kolumne schliesslich, mit der Überschrift $\frac{\chi}{p}$, giebt das Verhältnis des Druckes χ zu dem zugehörigen äusseren Druck p an.

t^0	T	p_1 mm Hg	$\frac{dp_1}{dT}$ mm Hg	p Atm.	$(p+\chi)$ Atm.	χ Atm.	$\frac{\chi}{p}$
			Wasser.				
20	293	17·391	1·0738	0·023	0·414	0·391	17·09
60	333	148·786	6·910	0·196	3·028	2·832	14·46
100	373	760·000	27·189	1·000	13·344	12·344	12·34
140	413	2717·63	77·06	3·576	41·876	38·306	10·71
180	453	7546·39	173·423	9·929	103·36	93·440	9·41
			Äther.				
20	293	432·78	17·175	0·569	6·621	6·052	10·63
60	333	1725·01	51·709	2·270	22·656	20·386	8·98
100	373	4953·30	115·313	6·517	56·594	50·077	7·68
			Alkohol.				
20	293	44·46	2·6133	0·0585	1·007	0·949	16·22
60	333	350·21	15·757	0·461	6·904	6·443	13·98
100	373	1697·55	58·397	2·234	28·660	26·426	11·83
140	413	5674·59	149·255	7·466	81·108	73·641	9·86
			Aceton.				
20	293	180·08	8·349	0·237	3·219	2·982	12·58
60	333	860·96	28·808	1·133	12·622	11·489	10·14
100	373	2796·20	72·391	3·679	35·528	31·849	8·66
140	413	7007·64	142·199	9·220	77·273	68·052	7·38
			Chloroform.				
20	293	160·47	7·246	0·211	2·794	2·582	12·23
60	333	755·44	25·150	0·994	11·019	10·025	10·09
100	373	2428·54	62·061	3·195	30·458	27·263	8·53
140	413	6000·16	119·625	7·895	65·006	57·111	7·23
			Chlorkohlenstoff.				
20	293	90·99	4·24	0·120	1·635	1·515	12·65
60	333	447·43	15·21	0·589	6·664	6·076	10·32
100	373	1467·09	38·09	1·930	18·694	16·764	8·65
140	413	3709·04	77·09	4·880	41·892	37·012	7·58
			Schwefelkohlenstoff.				
20	293	298·03	11·664	0·392	4·497	4·105	10·47
60	333	1164·51	34·540	1·532	15·133	13·601	8·88
100	373	3325·15	77·030	4·375	37·805	33·430	7·64
140	413	7603·96	140·057	10·005	76·109	66·104	6·61

Hosted by Google

t^0	T	p_1 mm Hg	$\frac{dp_1}{dT}$ mm Hg	p Atm.	$(p+\chi)$ Atm.	χ Atm.	$\frac{\chi}{p}$
			Quecksilber.				
160	433	5·9002	0·1888	0·0078	0·108	0·100	12·86
200	473	19·90	0·5712	0·026	0·355	0·329	12·58
240	513	58·82	1·5088	0·077	1·018	0·941	12·16
280	553	155·17	3·5525	0·204	2·585	2·381	11·66
320	593	368·73	7·5302	0·485	5·876	5·390	11·11
360	633	797·74	14·530	1·050	12·101	11·051	10·53
400	673	1587·96	25·795	2·089	22·842	20·753	9·93
440	713	2933·99	42·499	3·861	39·870	36·009	9·33
480	753	5072·43	65·520	6·674	64·916	58·242	8·73
520	793	8264·96	95·204	10·874	99·337	88·463	8·13

Die Tabellen zeigen, dass beim Übergang dieser acht Stoffe von Flüssigkeit in Dampf (oder umgekehrt) der Druck χ mit der Temperatur T, bezw. mit dem äusseren Druck p zunimmt, und weiter, dass derselbe immer grösser als der zugehörige äussere Druck p ist; die letzte Kolumne schliesslich lässt ersehen, dass sein Verhältnis zum äusseren Druck $\frac{\chi}{p}$ mit wachsender Temperatur langsam abnimmt.

Diese Berechnungen stützen sich nur auf die Werte für: T, p und $\frac{dp}{dT}$; selbstverständlich ergeben sich sozusagen dieselben Werte, wenn die Grösse $\frac{r}{w-v}$ in den Gleichungen (3) den Berechnungen zu Grunde gelegt wird; hier werde doch ein Beispiel in dieser Beziehung angeführt. Bei Berechnungen dieser Art, die auch weiter unten zur Anwendung kommen müssen, haben wir in den Reduktionskoëffizienten:

$$1 \text{ g-cal.} = \frac{A}{76s} \text{ ccm-Atm.} = \frac{A}{10^3 . 76s} \text{ Lit.-Atm.}$$

für A und $76s$ die in Ostwalds: „Allgemeine Chemie“, zweite Auflage, angegebenen Zahlen:

$$A = 42355; \text{ und: } 76s = 1033·2$$

gebraucht. Hiermit werden:

$$\frac{A}{76s} = 40·90\ldots; \qquad \log\frac{A}{76s} = 1·6127203;$$

$$\frac{A}{10^3 . 76s} = 0·04099\ldots; \quad \log\frac{A}{10^3 . 76s} = 0·6127203 - 2;$$

nur die Logarithmen dieser Koëffizienten kommen in den Berechnungen zur Anwendung und sind daher hier angegeben.

Hiermit und mit dem von Regnault für 1 g Wasser bei 100° und 1 Atm. äusserem Druck für die latente Wärme r gefundenen Wert:

Hosted by Google

536·5 g-cal., samt den von Ramsay und Young[1]) für die spezifischen Volume des Wassers $v = 1{\cdot}0432$ ccm im flüssigen und $w = 1685$ ccm im dampfförmigen Zustand, also: $w - v = 1683{\cdot}9568$ ccm oder 1·6839568 Liter, gefundenen Werten ergeben sich die Zahlen:

$$p + \chi = 13{\cdot}060 \text{ Atm.}; \text{ und } \chi = 12{\cdot}060 \text{ Atm.}$$

Noch genauere Übereinstimmung mit den in den obigen Tabellen gefundenen Zahlen, bezw. 13·344 und 12·344 findet statt, wenn der von Wüllner und Grotrian[2]) für w gefundene Wert: 1·658 Liter zu Grunde gelegt wird, nämlich:

$$p + \chi = 13{\cdot}273 \text{ Atm.}; \text{ also: } \chi = 12{\cdot}273 \text{ Atm.}$$

Für die Bestimmung des Druckes χ beim Schmelzpunkte müssen die Berechnungen nach den Gleichungen (3c) auf die Werte der Volume v und w in den beiden Aggregatzuständen und der latenten Wärme des Stoffes gestützt werden, weil der Koëffizient $\frac{dp}{dT}$ nur aus diesen Grössen berechnet werden kann. In diesem Falle ist weiter zu berücksichtigen, dass das Volum w des Stoffes im flüssigen Zustande grösser oder kleiner sein kann als sein Volum v im festen; in jenem Falle sind die Gleichungen (3) unverändert anzuwenden; in diesem aber ist:

$$w - v = -(v - w),$$

wo $(v - w)$ eine positive Grösse ist. Die Gleichung (1) giebt dann:

$$r = -p(v - w) + \varrho,$$

und also anstatt der Gleichungen (3b) und (3c):

$$-p + \frac{\varrho}{v - w} = -p + \chi = \frac{r}{v - w}; \quad \chi = \frac{r}{v - w} + p. \tag{4}$$

Für Quecksilber, Blei und Wasser folgen hier die Resultate der Berechnungen; alle beziehen sich auf eine Atmosphäre äusseren Druck. Die Dichte d_1 im festen, d_2 im flüssigen Zustande und ebenso die Werte der latenten Wärme r der beiden erstgenannten Stoffe sind Landolt-Börnsteins Tabellen entnommen, die latente Wärme für Wasser aber Ostwalds Allgemeiner Chemie, II. 1; 96. Die Data für die Berechnungen sind folgende:

Für Quecksilber:	$d_1 = 14{\cdot}193$;	$d_2 = 13{\cdot}6902$;	$r = 2{\cdot}82$ g-cal.
„ Blei:	$d_1 = 11{\cdot}005$;	$d_2 = 10{\cdot}645$;	$r = 5{\cdot}858$ „
„ Wasser:	$v = 1{\cdot}087$ ccm;	$w = 1{\cdot}000$ ccm;	$r = 80{\cdot}00$ „

wo r, v und w sich auf 1 g des Stoffes beziehen. Diese Data zeigen, dass für Wasser die Gleichungen (4) anzuwenden sind.

Hieraus gehen folgende Werte für $(p + \chi)$ und $\frac{\chi}{p}$ hervor.

---

[1]) Diese Zeitschr. **10**, 144 (1892). [2]) Wied. Ann. **11**, 545 (1880).

	$(p+\chi)$ Atm.	$\frac{\chi}{p}$
für Quecksilber:	44674	44673
Blei:	44921	77920
Wasser:	37695	37696

Beim Schmelzen der genannten Stoffe, unter einer Atmosphäre äusserem Druck, berechnet sich also der Druck χ zu mehreren Zehntausenden von Atmosphären.

Was schliesslich die physikalische Bedeutung des Druckes χ betrifft, so zeigt schon die Gleichung (3a), dass dieser Druck in nächstem Zusammenhang mit der inneren Arbeit ϱ steht. Dieselbe Gleichung, unter der Form:

$$\varrho = \chi(w - v) \tag{5}$$

geschrieben, stellt weiter den Druck χ und den Volumzuwachs $(w - v)$ als zwei Faktoren der inneren Arbeit ϱ dar. Von diesen Faktoren tritt auch der Volumzuwachs $(w - v)$ in der Wirklichkeit bei dem Prozesse hervor; die Gleichung (3a) oder (5) fordert daher, dass auch der Druck χ an dem Prozesse teilnimmt. Der Druck χ und der Volumzuwachs $(w - v)$ sind also die wirklichen Faktoren der inneren Arbeit ϱ bei dem in Rede stehenden Prozesse; und damit ist der Druck χ identisch mit dem sogenannten inneren Druck, unter dessen Einfluss die innere Arbeit ϱ verrichtet wird oder sich vollzieht.

Zusammenfassung.

1. Von der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung kann ein Druck, der in nächstem Zusammenhang mit der inneren Arbeit bei Veränderung des Aggregatzustandes steht, hergeleitet werden.

2. Dieser Druck hängt nur von der Temperatur, bezw. nur von dem äusseren Druck ab und hat während der Veränderung des Aggregatzustandes einen konstanten Wert.

3. Beim Übergang von acht im Texte angegebenen Stoffen von Flüssigkeit in Dampf (oder umgekehrt) ist dieser Druck grösser als der zugehörige äussere Druck; derselbe nimmt mit der Temperatur, bezw. mit dem äusseren Druck zu, sein Verhältnis aber zum äusseren Druck nimmt mit der Temperatur langsam ab.

4. Beim Schmelzen von drei, im Texte genannten Stoffen, unter einer Atmosphäre äusserem Druck ist der in Rede stehende Druck gross; sein Wert beläuft sich bis auf mehrere Zehntausend Atmosphären.

5. Dieser Druck bezieht sich nur auf die innere Arbeit bei Veränderung des Aggregatzustandes.

6. Dieser Druck ist identisch mit dem sogenannten inneren Druck, der bei Veränderung des Aggregatzustandes in der inneren Arbeit wirksam ist.

Hosted by Google

Referate.

97. Die Dispersion der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in negativ drehenden Salzlösungen. II. Weitere Messungen mit rotem Blutlaugensalz von L. H. Siertsema (Versl. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **10**, 400—402. 1901). Mit verbessertem Beobachtungsapparate, aber im übrigen nach der gleichen Methode wie früher (Arch. Néerl. (2) **5**, 447) werden Drehungskonstante verschieden konzentrierter ($^1/_2$—2%) Lösungen von Kaliumferricyanid bestimmt. Aus den Drehungskonstanten von Lösung und Wasser ergiebt sich die des Salzes, bezüglich deren Verf. den Schluss zieht, dass das Bestehen einer Abhängigkeit ihres Wertes von der Konzentration nicht mit Bestimmtheit behauptet werden kann. *K. Drucker.*

---

98. Die Dichte und Wärmeausdehnung von Magnesiumchloridlösungen von G. J. W. Bremer (Rec. Trav. Pays-Bas **21**, 59—74. 1902). $MgCl_2$-Lösungen, die keine Reaktion von Ca, Ba, Al und Fe mehr erkennen liessen, wurden durch Auskochen von Luft befreit und unter Reduktion des Gewichtes auf den leeren Raum pyknometrisch oder dilatometrisch untersucht. Die Dichte ist als Temperaturfunktion zwischen 0° und 100° gut durch $d = d_{0^0}(1 + at + bt^2)$ darstellbar. Durch analoge Formeln lässt sich sowohl die Beziehung zwischen d_{0^0} und der Konzentration p als auch die zwischen p und den Koëffizienten a und b durchdrücken. Es ist, wenn p die Anzahl Gramme $MgCl_2$ in 100 ccm Lösung bedeutet:

$$d_{0^0} = 1 + \alpha p + \beta p^2$$
$$a = c + xp + yp^2$$
$$b = c^1 - \xi p - \eta p^2$$

Die Werte der Konstanten betragen: $\alpha = 9{\cdot}1729.10^{-3}$, $\beta = -5{\cdot}507.10^{-5}$. Ferner $c = 1{\cdot}4278.10^{-4}$, $x = 4{\cdot}4294.10^{-6}$, $y = -9{\cdot}9804.10^{-9}$, $c^1 = 2{\cdot}8037.10^{-6}$, $\xi = 7{\cdot}9542.10^{-8}$, $\eta = -3{\cdot}1722.10^{-11}$. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Dichten ist im allgemeinen gut zu nennen, die Differenz beträgt gewöhnlich höchstens wenige Einheiten der vierten Stelle nach dem Komma, was hier der Grössenordnung von Tausendsteln des Gehaltes entspricht, doch kommen vereinzelt auch etwas grössere Abweichungen vor. Die höchstkonzentrierte gemessene Lösung hat $p = 20$. Es wird dann noch darauf hingewiesen, dass die (von 0° ausgehenden) Dichtigkeitskurven einander zwischen 50 und 60° schneiden.

K. Drucker.

---

99. Über die Thallosulfate von W. Stortenbeker (Rec. Trav. Pays-Bas **21**, 87—94. 1902). Es wird zunächst mitgeteilt, dass die Krystallform von Tl_2SO_4 durch die Gegenwart von H_2SO_4 in der Lösung beeinflusst wird. Ferner hat Verf. aus einer Lösung mit ca. $10\,H_2SO_4$ auf $1\,Tl_2SO_4$ ein Salz $Tl_3H.(SO_4)_2$ dargestellt, dessen Krystalle dem hexagonalen System angehören. Sie zeigen im konvergenten Lichte das schwarze Kreuz und sind negativ doppelbrechend.

Hosted by Google

Weiter wurden aus stark auf dem Wasserbade konzentrierter saurer Lösung glänzende, hygroskopische, bei 115—120° schmelzende rhomboide Platten von $TlHSO_4$ erhalten. Sie werden durch Feuchtigkeit zerstört, zeigen negative Doppelbrechung und scheinen dem monoklinen Systeme anzugehören. Das Salz bildet sich zugleich in derselben Lösung in einer zweiten Form, in vierseitigen, nach dem optischen Befunde vermutlich rhombischen Prismen.

Es folgen noch Bemerkungen über das Verhalten der Sulfate beim Erhitzen und Vorschriften für die hierauf beruhende Methode der Thalliumbestimmung.

K. Drucker.

---

100. Über die Bildung von Ozon durch elektrische Entladungen von A. de Hemptinne (Bull. Acad. Belg. Nov. 1901, Nr. 11). Verf. berichtet über die Abhängigkeit der Ozonbildung von der Distanz der Glaswände oder Röhren, sowie vom Drucke und der Strömungsgeschwindigkeit des Gases und von der Temperatur. Die Wanddistanz wurde zwischen 0·2 und 10 mm variiert, wobei sich ein sehr stark hervortretendes, unter den übrigen hier eingehaltenen Bedingungen bei 4 mm liegendes Optimum zu erkennen gab. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit wächst die Menge des gebildeten Ozons, bleibt aber hinter der von der Proportionalität geforderten zurück, vom Gasdrucke dagegen scheint sie, wenigstens zwischen 770 und 240 mm *Hg*, nur sehr wenig beeinflusst zu werden. Für die Länge der Röhre fand sich ebenfalls ein optimaler Wert, der natürlich von den anderen massgebenden Faktoren mitbestimmt wird. Anwendung von Sauerstoff anstatt Luft erhöht den Nutzeffekt beträchtlich. Bei gleichem Wattverbrauche ist hohe Stromstärke günstiger als hohe Spannung, wie weit diese erniedrigt werden darf, hängt von der Wanddistanz ab. *K. Drucker.*

---

101. Über die Synthese von Ammoniak durch Elektrizität von A. de Hemptinne (Bull. Acad. Belg. Jan. 1902, Nr. 1). Der Autor hat experimentell für die NH_3-Bildung aus den Komponenten durch Funkenentladung folgendes gefunden: Bei wachsender Funkenstrecke nahm die Bildungsgeschwindigkeit ab. Die Reaktion wurde durch den Funken und nicht durch das erhitzte Elektrodenplatin bewirkt. Die Entladung eines Induktoriums erwies sich als wirksamer gegenüber einer Teslaentladung, und ihr Effekt hing vom Drucke ab, indem er bei dessen Abnahme ein Minimum, später ein Maximum durchlief. Im Berthelotschen Ozonisator war die Abhängigkeit vom Drucke beim Betriebe mit dem Teslastrome sowohl wie mit dem des Induktoriums geringer als bei der Funkenentladung. Bei —75°, dem Gefrierpunkte des Ammoniaks, verlief die Reaktion doppelt so schnell als bei 15°. *K. Drucker.*

---

102. Über die spezifischen Wärmen der Legierungen von D. Mazzotto (Journ. de Phys. April 1901). van Aubel hat auf die zwischen dem vom Verf. für die Lipowitzsche Legierung gefundenen konstanten Werte 0·0354 der spezifischen Wärme zwischen 5° und 50° und den andererseits von Spring bestimmten mit der Temperatur variierenden Werten bestehende Diskrepanz aufmerksam gemacht. Verf. bemerkt dagegen, dass er die Ursache derselben bereits angegeben habe. Er hat damals gefunden, dass die nach Spring durch Abkühlen des soeben geschmolzen gewesenen Materials ausgeführte Bestimmung veränderliche Resultate liefert, während er selbst sein Metall vor der Untersuchung längere Zeit unter-

halb des Schmelzpunktes gehalten hat. Die Zahlen Springs enthalten somit wahrscheinlich noch den Einfluss einer langsamen, wohl mit einer Wärmetönung verbundenen Umwandlung. Die Zahl 0·0354 stimmt auch mit der nach der Mischungsregel berechneten. Verf. hat an den Legierungen nach Rose, Wood und Darcet analoge Erscheinungen bemerkt. *K. Drucker.*

103. Beobachtungen über die Siedetemperaturen einiger flüssiger organischer Körper von G. G. Longinescu (Annal. scientif. Univ. Jassy. 1901). Verf. prüft an der Hand von bekannten Daten den Parallelismus zwischen den Verhältnissen der absoluten Siedetemperaturen organischer, z. T. metallorganischer Substanzen einerseits und ihrer Molargewichte, molaren Konzentrationen und der Quadratwurzeln aus den Atomzahlen pro Molekel andererseits. Die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Reihen kann gut genannt werden, doch muss man beachten, dass die Verhältnisse sich nicht weit von 1 entfernen (bis 1·3 etwa) und Unterschiede von 5% zwischen den Kolumnen vorkommen. Konstitutive Einflüsse machen sich deutlich bemerkbar, insbesondere weist Verf. auf die bekannte Tendenz hydroxylhaltiger Stoffe zur Association hin. *K. Drucker.*

104. Betrachtungen über die Energetik der Organismen unter dem Gesichtspunkte der Definition, Entstehung und Entwickelung des lebenden Wesens. — Katalyse und angepasste Kurzschlüsse von E. Solvay (Trav. Inst. Solvay. Physiol. IV. Heft 3. 1901). Die erste dieser beiden Abhandlungen dürfte dem Leser dieser Zeitschrift nicht von Wichtigkeit sein. In der zweiten erörtert Verf. seine Auffassung des Katalysebegriffes. Nach ihm beruht jedes katalytische Phänomen auf einem durch den („mineralischen, organischen oder organisierten“) Katalysator bewirkten Kurzschlusse, der von elektrischer Art ist. Dem alsbald hiergegen zu erhebenden Einwand, warum im speziellen Falle ein Katalysator nur den durch die betr. Reaktion erzeugten „Strom“, nicht aber einen beliebigen vermittelt, begegnet der Verf. mit der Annahme der Notwendigkeit einer „Anpassung“ oder „Abstimmung“ der Molekeln (appropriation moléculaire des matériaux du ciscuit). Was Verf. hierunter verstanden wissen will, ist dem Berichterstatter ebensowenig klar geworden, wie es ihm gelungen ist, den durch die ganze Spekulation geschaffenen wissenschaftlichen Nutzen oder Fortschritt zu entdecken. *K. Drucker.*

105. Über die Myriotonie als osmotische Masseinheit von L. Errera (Bull. Acad. Belg. März 1901). Der Verf. will den osmotischen Druck in C.G.S.-Einheiten ausdrücken und schlägt für 1 Dyne pro qcm die Bezeichnung Tonie vor. Als praktische Einheit für osmotische Messungen soll die Myriotonie (also ca. 0·01 Atmosphäre) dienen. *K. Drucker.*

106. Diffusion von Farbstoffen in Gelatine und Wasser von Calugareanu und V. Henri (Compt. rend. soc. biol. 1. Juni 1901). Die Diffusionsgeschwindigkeit einiger organischer Farbstoffe erwies sich in ein-, drei- und fünfprozentiger Gelatine gleich der in Wasser, sofern noch nicht Erstarrung eingetreten war; durch die Gelatinierung wurde sie vermindert. *K. Drucker.*

Hosted by Google

107. Gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure auf Saccharose und Methylacetat von V. Henri und Larguier des Bancels (Compt. rend. soc. biol. 13. Juli 1901). Bei simultanem Ablauf der Saccharoseinversion und des Methylacetatzerfalls (Saccharose = $^1/_4$-norm., Methylacetat = $^1/_2$-norm., HCl = $^1/_5$-norm.) erfährt die Inversionskonstante keine Änderung, die der anderen Reaktion nimmt ein wenig zu; bezüglich dieses Einflusses wird an die Resultate von Arrhenius, Cohen, Osaka erinnert. (Hierzu ist eine Bemerkung zu machen. Wenn der Zucker, sei es als Säure, sei es vermöge einer anderen Eigenschaft, den Methylacetatzerfall beschleunigt, so muss der Koëffizient dieser Reaktion sich allmählich ändern und dem Werte zustreben, der erhalten wird, wenn statt der Saccharose von Anfang an deren Inversionsprodukte zugegen sind, und den die Verff. ebenfalls gemessen haben. Statt dessen zeigt sich nur eine etwas grössere Unregelmässigkeit gegenüber dem letztgenannten Werte. Die Erscheinung ist somit noch nicht mit hinreichender Genauigkeit untersucht. Dass übrigens die Säurewirkung des Zuckers sich neben der von 0·2 HCl bemerklich macht, ist wohl kaum anzunehmen. Ref.)

Hervorgehoben muss werden, dass die Verff. zwischen Fällen von „reiner" Katalyse und solchen, bei denen die auftretenden Beschleunigungen durch Zwischenreaktionen bedingt sind, glauben unterscheiden zu sollen, eine Ansicht, der zu widersprechen der Referent deswegen nicht umhin kann, weil die Verff. mit ihr nicht allein stehen. Der Vorteil einer solchen Unterscheidung lässt sich nicht einersehen, und der Versuch, die kaum erst gewonnene und acceptierte Definition des Katalysebegriffes zu verlassen und diesen seines lediglich auf Klassifikation abzielenden Charakters zu entkleiden, ist znm mindesten verfrüht und kann höchstens Verwirrung und Missverständnisse zur Folge haben. Es ist deshalb wünschenswert, dass das diesem unzweckmässigen Verfahren zu Grunde liegende, ziemlich häufig hervortretende Prinzip, nur solche Geschwindigkeitsbeeinflussungen als katalytische gelten zu lassen, für die es noch an einer — hypothetischen oder zahlenmässig ausdrückbaren — Erklärung fehlt, möglichst bald verschwindet. Diese Forderung schliesst natürlich nicht die Möglichkeit aus, dass innerhalb des Rahmens des Katalysebegriffes einzelne Kategorien unterschieden werden; es besteht vielmehr völlige Freiheit, soviel Unterabteilungen anzunehmen, als man für zweckmässig hält, und z. B. die Übertragungskatalyse als einen dieser Teile von den übrigen zu trennen. *K. Drucker.*

---

108. Über die freiwillige Krystallisation des Hydrates $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ aus übersättigten Natriumsulfatlösungen; Bemerkungen über die Grenze des metastabilen Zustandes dieser Lösungen von L. C. de Coppet (Bull. soc. chim. (3) 25, 388. 1901). Aus Versuchen, welche sich über mehr als 24 Jahre erstreckten, zieht Verf. den Schluss, dass die Temperatur der freiwilligen Krystallisation von $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ aus übersättigten Lösungen höher als $+ 8^0$, vielleicht bei $+ 12^0$ liegt. Die Versuche wurden mit zweierlei Lösungen ausgeführt, deren Zusammensetzung der einer bei $+ 29·9^0$, resp. $+ 31·0^0$ gesättigten Lösung des Dekahydrates entsprach; sie erscheinen nicht bindend, da keine Mitteilungen über die Herstellung und den Reinheitszustand der Lösungen beigegeben sind.

Am Ende der Abhandlung hebt Verf. die Übereinstimmung seiner Versuchsergebnisse mit einer Folgerung seiner 1875 publizierten „Kinetischen Theorie der

Hosted by Google

Überschmelzung und Übersättigung" (Ann. Chim. Phys. (5) **6**, 275) hervor, wonach die Zeitdauer des Übersättigt-, resp. Überschmolzenseins durch Temperaturerniedrigung und durch Konzentrationssteigerung vermindert wird. Abgesehen von der hierin liegenden stillschweigenden Voraussetzung, dass die Löslichkeitstemperaturkoëffizienten stets positive Werte haben, wagt der Referent die Vermutung zu äussern, dass zur Aufstellung dieser qualitativen Voraussage für Substanzen, deren Löslichkeiten mit der Temperatur wachsen, die Heranziehung der kinetischen Theorie vielleicht kein unbedingt notwendiges Erfordernis gewesen wäre.

K. Drucker.

---

109. Über das Heptahydrat des Natriumsulfates von L. C. de Coppet (Bull. soc. vaud. sc. nat. **37**, 455—462. 1901). Heissgesättigte Natriumsulfatlösungen wurden, vor Infektion durch Glaubersalzkeime mittels Baumwollpfropfen geschützt, anderthalb Jahre sich selbst überlassen, bis die Lösung zur Trockne verdunstet war. Der aus dem Heptahydrat bestehende Rückstand erschien dann, abgesehen von der obersten z. T. verwitterten Schicht, klar durchsichtig. Nunmehr zugesetztes trockenes oder verwittertes Glaubersalz bewirkte in wenigen Sekunden die Umwandlung des Heptahydrates in Dekahydrat und Anhydrid, wobei das Salz trüb und vollkommen undurchsichtig wurde. Der Prozess setzte sich sogar mit der gleichen Geschwindigkeit durch die Schutzdecke des verwitterten Heptahydrates hindurch fort. Die Umwandlung war von beträchtlicher Wärmeentwickelung begleitet.

Verf. legt weiter dar, dass spontane Umwandlung des instabilen Heptahydrates noch nie beobachtet sei, während van't Hoff (Vorlesungen I, 62) angiebt, dass das Salz sich allmählich in eine porzellanweisse Masse verwandle. Indes ist er der Ansicht, dass die spontane Umwandlung durchaus nicht unmöglich sei, vielmehr bei genügender Erniedrigung der Temperatur jedenfalls eintrete, und scheint somit die Existenz einer Metastabilitätsgrenze anzunehmen. *K. Drucker.*

---

110. Beitrag zur Kenntnis der Polymerisation organischer Flüssigkeiten von Ph. A. Guye und A. Baud (Archiv. sc. phys. et nat. IV, Band 11, 449—471 und 537—556. 1901). Die Methode von Ramsay und Shields (**12**, 459) ergab für einige flüssige organische Substanzen die nachstehend aufgeführten, z. T. bereits Bekanntes bestätigenden Werte der Oberflächenspannungen und anderen damit zusammenhängenden Grössen. Zum Verständnis der Zahlen seien einige Bemerkungen vorausgeschickt.

$\gamma.(Mv)^{2/3}$ stellt die molare Oberflächenenergie vor, γ, die Oberflächenspannung, ist in Dynen pro cm, v, das spezifische Volum, in ccm zu verstehen. Ferner bedeutet $K = \frac{\gamma_1.(Mv_1)^{2/3} - \gamma_2.(Mv_2)^{2/3}}{t_2 - t_1}$ den Temperaturkoëffizienten der Oberflächenenergie, während $x = \left(\frac{2{\cdot}121}{K}\right)^{3/2}$, von den Verff. als Polymerisationsfaktor bezeichnet, sonst als Associationskoëffizient bekannt, das Verhältnis von K zu der Ramsay-Shieldsschen Konstanten 2·12, dem für „normale" Flüssigkeiten geltenden Werte, zum Ausdrucke bringt. „Normal" nennen die Verff. Flüssigkeiten, deren Molekularzustand nicht von der Temperatur abhängt, gleichviel, ob sie partiell oder total, oder garnicht polymerisiert sind.

Hiernach ist also gefunden worden, wenn $\gamma.(Mv)^{2/3}$ kurz mit E bezeichnet wird, und d die dilatometrisch bestimmte Dichte angiebt:

Anisol.

t^0	9°	54·6°	98·8°	152·9°
γ	35·48	30·36	24·8	19·28
E	803·5	695·9	595·5	482·6
d	1·0022	0·9610	0·9178	0·8622

t_1	t_2	K	x
9°	54·6	2·358	0·85
9°	98·8	2·315	0·87
9°	152·9	2·229	0·92

Phenetol.

t^0	19·4°	63·6°	108·7°	152·4°
γ	32·60	27·25	22·70	18·22
E	819·9	706·1	607·2	504·2
d	0·9672	0·9249	0·8818	0·8380

t_1	t_2	K	x
19·2°	63·6°	2·563	0·75
19·2°	108·7°	2·376	0·84
19·2°	152·4°	2·370	0·94

Methylurethan.

t^0	55·9°	101·2°	150·9°
γ	37·49	32·20	26·70
E	612·5	541·6	464·6
d	1·1358	1·0872	1·0334

t_1	t_2	K	x
55·9°	101·2°	1·564	1·57
55·9°	150·9°	1·557	1·58

Äthylurethan.

t^0	65·1°	107·6°	152·6°
γ	30·26	26·30	22·00
E	587·8	524·1	453·3
d	1·0395	1·0006	0·9509

t_1	t_2	K	x
65·1°	107·6°	1·500	1·68
65·1°	152·6°	1·537	1·62

Isopropylurethan.

t^0	65·5°	107·3°	152·4°
γ	27·67	24·18	20·56
E	610·0	547·8	481·2
d	0·9951	0·9552	0·9097

t_1	t_2	K	x
65·5°	107·3°	1·488	1·701
65·5°	152·4°	1·494	1·691

Hosted by Google

Phenylurethan.

t^0	63·8°	108·8°	152·8°
γ	34·17	30·68	26·17
E	857·1	794·9	695·9
d	1·0780	1·0388	0·9990

t_1	t_2	K	x
63·8°	108·8°	1·382	1·90
63·8°	152·8°	1·810	1·26

Methyläthylketoxim.

t^0	13·08°	150·4°
γ	29·30	16·05
E	605·4	366·8
d	0·9263	0·7963

t_1	t_2	K	x
13·8°	150·4°	1·746	1·33

Valeroxim.

t^0	16·2°	55·4°	106·4°	152·2°
γ	27·28	23·58	19·40	15·58
E	636·7	565·1	482·4	401·7
d	0·8958	0·8608	0·8144	0·7715

t_1	t_2	K	x
16·2°	55·4°	1·825	1·25
16·2°	106·4°	1·709	1·39
16·2°	152·2°	1·727	1·35

Nitrobenzol.

t^0	9·4°	55·5°	98·8°	153·0°
γ	43·80	38·41	33·26	27·40
E	954·5	856·5	760·9	650·8
d	1·2090	1·1680	1·1240	1·0625

t_1	t_2	K	x
9·4°	55·5°	2·124	0·99
9·4°	98·8°	2·165	0·96
9·4°	153·0°	2·114	1·01

Ramsay und *Shields*: $K = 2·093$.

Benzonitril.

t^0	8·0°	54·9°	99·1°	152·4°
γ	39·61	33·82	29·30	23·53
E	861·4	757·0	673·9	561·0
d	1·0157	0·9726	0·9388	0·8848

t_1	t_2	K	x
8·0°	54·9°	2·226	0·93
8·0°	99·1°	2·068	1·04
8·0°	152·4°	2·080	1·02

Ramsay und *Shields*: $K = 2·127$.

Hosted by Google

Metakresol.

t^0	9·0°	55·4°	98·7°	153·1°
γ	38·78	32·98	29·29	24·02
E	840·6	745·3	678·1	575·1
d	1·0702	1·0052	0·9695	0·9217

t_1	t_2	K	x
9·0°	55·4°	2·053	1·05
9·0°	98·7°	1·811	1·26
9·0°	153·1°	1·842	1·23

Äthylacetat.

t^0	9·5°	55·6°	77·0°
γ	24·71	18·82	16·63
E	519·2	413·0	373·0
d	0·9137	0·8564	0·8286

t_1	t_2	K	x
9·5°	55·6°	2·302	0·88
9·5°	77·0°	2·165	0·96

Ramsay und *Shields:* $K = 2{\cdot}254$.

Da die Werte von K, welche 2·12 nicht erreichen, auf Polymerisation gedeutet werden, so sind hiernach die Urethane und Oxime, wie zu erwarten stand, als polymerisiert zu betrachten. Substanzen, wie Phenetol, Anisol, Äthylacetat, betrachten die Verff. als partiell dissociiert, bezüglich des *m*-Kresols wird wegen des Verlaufes von x mit der Temperatur das Vorliegen von Polymerisation oberhalb 98° angenommen (es ist unter den aufgeführten die einzige „anormale" Substanz).

Die Berechnung der kritischen Temperaturen t_c nach $\gamma.(Mv)^{2/3} = K.(t_c - t - d)$ (vergl. Ramsay und Shields), und Drucke $p_c = 11{\cdot}1 \frac{\gamma.(Mv)^{2/3}}{Mv_1}$ (vergl. Dutoit und Friderich, Arch. sc. phys. et nat. (4) **11**, 105) liefert:

	Anisol	Phenetol	Methyl-urethan	Äthyl-urethan	Isopropyl-urethan	Phenyl-urethan
t_c	364·9	362·6	454·5	466·1	480·7	601
t_c beob.	368·5	371·8	—	—	—	—
p_c	42·7	34·4	—	—	—	—
p_c beob.	41·3	33·8	—	—	—	—

	Valer-oxim	Methyläthyl-ketoxim	Nitro-benzol	Benzo-nitril	*m*-Kresol	Äthyl-acetat
t_c	385·9	366·5	462·7	420·4	458·2	248·2
t_c beob.	—	—	—	426·0	432·0	250·1
p_c	—	—	—	38·8	39·4	38·9
p_c beob.	—	—	—	41·6	45·0	38·0

K. Drucker.

---

111. Kritische Studie über die Verwendung des Tropfenzählers zur Messung von Oberflächenspannungen von Ph. A. Guye und F. Louis Perrot (Archiv sc. phys. et nat. IV, Bd. 11. 1901). Die Verff. behandeln zunächst histo-

Hosted by Google

risch die wichtigeren älteren Arbeiten, welche sich mit der Tropfenmethode und ihrem Fundamente, der Annahme der Proportionalität zwischen Tropfengewicht und Oberflächenspannung, beschäftigen, namentlich mit den Untersuchungen von Frankenheim (1835), Hagen (1846), Tate (1864), Guthrie (1866), Lebaigue (1868), Traube (1886), Lenard (1887), Traube (1891), Siedentopf (1897), Forch (1899), Rayleigh (1899). Hieran schliesst sich eine ausführliche Erörterung der zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln und dadurch bedingten technischen Details, der Bedeutung des Ausflussdruckes, der Ausflussgeschwindigkeit, der Öffnungsgrösse, der Benetzung; und es wird der Schluss gezogen, dass die Fehlergrenze sich auf 2—1% des absoluten Wertes Γ der Oberflächenspannung einschränken lässt, sofern man die Tropfpipette durch Bestimmung eines bekannten Γ aicht, sich also mit Relativzahlen begnügt.

Die erste Serie der Versuche beschäftigt sich mit dem Gewicht p des abgefallenen Tropfens. Es konnte ein Einfluss der Tropfenausbildungszeit τ auf p nachgewiesen werden, der Art, dass gewöhnlich p mit zunehmendem τ kleiner wird, jedoch ist eine Grenze bei genügend grossem τ erreichbar. Eine Verbesserung der Übereinstimmung mit den nach Ramsay und Shields erhaltenen Werten γ der Oberflächenspannung wird durch Elimination dieses Einflusses von τ nicht herbeigeführt. Zur Berechnung dient die Formel:

$$\Gamma = 2\pi r . \frac{d}{n} (1 + \beta),$$

worin r den äusseren Röhrenradius, d das spez. Gewicht der Flüssigkeit, n die von einem bestimmten Volum gelieferte Tropfenzahl und β eine Korrektionsgrösse vorstellt, der für jeden Stoff ein anderer Wert zukommt, und welche mit Rücksicht auf die Tropfenzahl von den Autoren gewählt ist. Durch die Einführung dieser einigermassen willkürlichen Korrektur, deren Betrag sich in den äussersten Fällen auf ± 4% beläuft, ergeben sich Resultate, welche, von zwei eklatanten Ausnahmen abgesehen, eine Übereinstimmung von etwa 1—2% mit γ erkennen lassen. Ferner wird noch eine additive Korrektionsgrösse eingeführt, welche dem Einfluss von τ Rechnung tragen soll und die Übereinstimmung zwischen Γ und γ teils verbessert, teils verschlechtert. In allen untersuchten Fällen betrug das Verhältnis $n : n'$, wo n' sich auf eine Normal- oder besser Aichflüssigkeit (Dimethylanilin) bezieht, zwischen 0·9 und 1·3, das von τ zu τ' zwischen 0·5 und 5·0.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung machen die Verff. Gebrauch von dem von Ostwald (Hand- und Hilfsbuch, I. Aufl. S. 201) vorgeschlagenen Verfahren zur Wägung des hängenden Tropfens. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass der abgefallene Tropfen rund gleich 80% des hängenden sei. Was die Proportionalität zwischen dem Gewicht p' des hängenden Tropfens und γ anlangt, so geht aus den je nach der untersuchten Flüssigkeit in maximo um ca. 10% differierenden Quotienten $\frac{\gamma}{p'}$ hervor, dass dieselbe nicht streng erfüllt ist; ein deutlicher Zusammenhang dieser Thatsache mit den Viskositätskoëffizienten lässt sich nicht erkennen, ebensowenig mit den Tropfenvolumen. Weiterhin fehlt auch Proportionalität zwischen p und p'. Die Wägung des hängenden Tropfens hat also bisher auch noch nicht zu sehr zuverlässigen Resultaten geführt.

Endlich wird noch der Durchmesser δ des Kreises berechnet, welcher im Augenblicke des Abreissens den Grenzquerschnitt zwischen fallendem Tropfen und Rest bildet. Die benutzte Formel lautet (g Gravitationskonstante):

Hosted by Google

$$\delta = \frac{g}{\pi} \cdot \frac{1}{\left(\frac{\gamma}{p}\right)},$$

und die Berechnung ergiebt, dass δ ungefähr $^2/_3$ des äusseren Durchmessers der Tropfröhre gleichkommt. *K. Drucker.*

Bücherschau.

Lothar Meyers Grundzüge der theoretischen Chemie. 3. Aufl., neu bearbeitet von E. Himbach. XI + 253 S. Leipzig, Breitkopf & Härtel 1902. Preis M. 5.—.

Lothar Meyer hat bekanntlich seinerseits den durch van't Hoff bewirkten Fortschritt der allgemeinen Chemie nicht mitmachen wollen, und dadurch waren die beiden von ihm selbst besorgten Auflagen des vorliegenden Werkes in bestimmter Beziehung einseitig geworden. Durch den Herausgeber ist nun dieser Mangel mit anerkennenswertem Takt und entsprechendem Erfolg beseitigt worden, so dass das Büchlein in seiner gegenwärtigen Gestalt einen sehr brauchbaren ersten Führer in das Gebiet der allgemeinen Chemie darstellt. Es wird sich seine Stellung um so eher wahren und verbessern, als es sich seiner ganzen Gedankenführung nach weit mehr an die gebräuchlichen Denkwege anschliesst, auf denen noch heute die Mehrzahl der chemischen Lehrer sich am wohlsten fühlt, als es die Bücher aus dem radikaleren Flügel der Physikochemiker zu thun pflegen. Da die Ziele die gleichen sind, so ist in der Verschiedenheit der Wege schliesslich nur ein willkommener Reichtum zu sehen. In solchem Sinne kann man dem erneuten Werke des verewigten Vorkämpfers der allgemeinen Chemie die weiteste Verbreitung nicht nur wünschen, sondern auch voraussagen. *W. O.*

Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stroms; von M. Le Blanc. (Monographien über angewandte Elektrochemie III.) 108 S. Halle a./S., W. Knapp 1902. Preis M. 6.—.

In der vorliegenden Schrift findet sich mit grösster Sorgfalt alles gesammelt, was sich nicht nur aus der wissenschaftlichen, sondern insbesondere aus der Patentlitteratur über den Gegenstand beibringen liess; auch ist auf die Kritik der letzteren, die bekanntlich oft in sehr weitgehendem Masse erforderlich ist, eine grosse Sorgfalt verwendet worden.

Bei der wohlbekannten Kompetenz des Verfassers auf dem behandelten Gebiete kann von einer Kritik des Buches selbst abgesehen werden, und man kann der Verlagshandlung nur zu ihrem Mitarbeiter Glück wünschen. *W. O.*

S. Levys Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate. 4. Aufl. von A. Bistrzycki. VIII + 224 S. Stuttgart, F. Enke 1902. Preis M. 4.20.

Die neue Auflage der wohlbekannten Anleitung ist durch eine Anzahl erprobter Verbesserungen erweitert worden. Die Darstellung ist so schlicht, wie sie dem Entwickelungsstudium des Studenten, der sie benutzen soll, entspricht, und die Vorschriften machen überall den Eindruck vollständiger Zuverlässigkeit.

W. O.

Hosted by Google

Der Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem.

Von

F. G. Cottrell.

(Mit 8 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

Wenn eine Kombination, wie $Ag \mid AgNO_3$-Lösung $\mid Ag$, die sich ursprünglich im Gleichgewicht befand, durch einen elektrischen Strom polarisiert wird, so tritt eine Änderung der Konzentration zuerst an den Oberflächen der Elektroden auf. Die Diffusion, welche sofort einsetzt, sucht diese Konzentrationsunterschiede und die hieraus sich ergebende Polarisation zu beseitigen, und um an den Elektroden einen konstanten Zustand zu erhalten, muss dauernd ein Strom hindurchgesandt werden. Da dieser Strom von der Geschwindigkeit der Diffusion abhängt, so kann er ein Mass für die letztere abgeben.

Die theoretische und experimentelle Erforschung der Beziehung zwischen den Vorgängen der Diffusion und der Elektrolyse kann natürlich mittels äusserst verschiedener Methoden unternommen werden. Hier sollen nur diejenigen betrachtet werden, welche völlig auf elektrischen Messungen beruhen, wobei die geometrischen Verhältnisse und die anfängliche Zusammensetzung der verschiedenen Phasen als bekannt vorausgesetzt werden. Die so sich ergebenden Methoden lassen sich sachgemäss in zwei Klassen bringen, je nachdem wir einen konstanten Strom anwenden und von Zeit zu Zeit die resultierende elektromotorische Kraft messen, oder uns einer konstanten E. K. bedienen und die zugehörige Stromstärke bestimmen.

Für die erste Klasse finden sich bereits eine Anzahl Beispiele in der Litteratur. Die erste nach dieser Methode unternommene exakte Arbeit ist die klassische Untersuchung von H. W. Weber[1]), ausgeführt mit amalgamierten Zinkelektroden in starker Zinksulfatlösung. Das von Sand[2]) auf Gemische von H_2SO_4 und $CuSO_4$-Lösung angewandte Ver-

[1]) Wied. Ann. **7**, 469—487 und 536—552 (1879).

[2]) Phil. Mag. (6) **1**, 45—79 (1901), sowie teilweise Diese Zeitschr. **35**, 641 bis 651 (1901).

Hosted by Google

fahren unterscheidet sich von Webers erster Methode darin, dass, während dort die E. K. zu beliebigen Zeiten direkt an einem Galvanometer abgelesen wurde, hier die Zeit, welche erforderlich ist, um die E. K. auf einen bestimmten Wert steigen zu lassen (z. B. bis zu dem Punkte, wo gasförmiger Wasserstoff entwickelt wird) aufgezeichnet wird, entweder mit direkter Beobachtung der Erscheinungen an der Kathode oder auf Grund der plötzlichen Änderung der Stromstärke. Für eine gegebene Lösung erlaubt dieses Verfahren natürlich nur eine Ablesung. Dasselbe Verfahren, jedoch in einer weit weniger allgemeinen und vollständigen Form, liegt den Untersuchungen von C. L. Weber[1]), Klössing[2]) und Uhlemann[3]) zu Grunde. Die Untersuchung von Warburg und Elsa Neumann[4]) mit Wechselstrom ist ziemlich schwierig in einer bestimmten Klasse unterzubringen.

In der zweiten Klasse, zu welcher die vorliegende Arbeit gehört, sind die Arbeiten von Witkowsky[5]), Christiansen[6]) und vor allem Salomons[7]) zu nennen. Indessen stimmen Salomons Versuche mit der Theorie wenig überein. Ein charakteristisches Merkmal der von Salomon gewählten Versuchsbedingungen ist der Umstand, dass die Methode auf der Feststellung eines stationären Zustandes beruht, d. h. auf einem Gleichgewicht zwischen der Wirkung der Elektrolyse auf der einen und der Diffusion auf der anderen Seite. Wie das Problem von Salomon als ein besonderer Fall allgemeinerer Verhältnisse aufgefasst werden kann, soll weiter unten diskutiert werden. Die Ergebnisse Christiansens lassen sich ebenfalls als spezieller Fall der folgenden Darstellung betrachten.

II. Allgemeine Feststellung des Problems.

Der Charakter des vorliegenden allgemeinen Problems ist der folgende: Wir setzen voraus: 1. die Gültigkeit des Fickschen Gesetzes, 2. die vollständige Dissociation der Elektrolyte (ausgenommen, wo das Gegenteil ausdrücklich angegeben wird) und 3. die logarithmische Formel von Nernst für die E. K. als Funktion der Konzentration. Die für unsere Zwecke wesentlichen Beziehungen würden jedoch auch für jede andere Funktion Gültigkeit besitzen, bei welcher die Konzentration in

[1]) Diese Zeitschr. **4**, 182—188 (1889).

[2]) Dissert. Greifswald 1890; Beibl. zu Wied. Ann. **18**, 220 (1894).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 516—521 (1897).

[4]) Wied. Ann. **67**, 493—534 (1899).

[5]) Wied. Ann. **11**, 759—771 (1880).

[6]) Drudes Ann. **8**, 787—797 (1902).

[7]) Diese Zeitschr. **24**, 55—80 (1897) und **25**, 366—371 (1898).

Hosted by Google

sehr schnell nach Null konvergiert. Der Einfachheit halber betrachten wir zuerst nur eine von den Elektroden als polarisierbar, wenigstens für Ströme in einer Richtung. Ein praktisches Beispiel hierfür liefert eine Zelle, gefüllt mit gesättigter Hg_2SO_4-Lösung; am Boden befindet sich eine $Hg \mid Hg_2SO_4$-Anode, oben eine amalgamierte Platinkathode. Alle Veränderungen der Konzentration durch Elektrolyse müssen hier an der oberen Kathode Platz greifen, und das Diffusionsgebiet schreitet von hier allmählich abwärts, so dass, wenn für eine bestimmte Versuchsdauer eine genügende Entfernung zwischen den Elektroden gewählt ist, alle Vorgänge an der unteren Elektrode für unseren vorliegenden Zweck vernachlässigt werden können. In einem Gleichgewichtszustande müssen beide Elektroden dasselbe Potential haben. Wird durch äussere Mittel eine Potentialdifferenz E zwischen ihnen hervorgerufen, so wird die Konzentration c_1 der Lösung an der Kathodenfläche bestimmt durch die Gleichung:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2} + E_1 + IW. \tag{1}$$

Hier bedeuted n die effektive Valenz des elektromotorisch wirksamen Ions (in diesem Falle $= 1$ für den Übergang von Merkuroion in metallisches Quecksilber), c_2 die Konzentration an der unteren Elektrode ($=$ die der gesättigten Lösung), E_1 die elektromotorische Kraft, die dem Konzentrationsunterschied innerhalb der Lösung entspricht, und IW den Potentialabfall, wie er sich aus dem Widerstande des Elektrolyten ergiebt. Die ersten zwei Ausdrücke sind an sich unabhängig von dem Fortschritt der Diffusion, während IW sich mit demselben verändert, wobei I abnimmt, und W wächst. Wird ein zweiter, indifferenter und gut leitender Elektrolyt (z. B. H_2SO_4) zugefügt, so nehmen sowohl E_1 wie W ab, und wenn wir das Verhältnis $\frac{Hg_2SO_4}{H_2SO_4}$ klein genug machen, können die letzten zwei Glieder in (1) praktisch zum Verschwinden gebracht werden, so dass sich ergiebt:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2} \cdot \tag{1a}$$

Auf diese Weise wird auch die Behandlung der Diffusion vereinfacht, und es sollen zunächst lediglich solche Fälle eingehend betrachtet werden.

Zugleich beschränken wir die Erörterung der Diffusionserscheinungen auf solche Fälle, wo der Elektrolyt eine Säule von gleichmässigem Querschnitt bildet; die Oberfläche der polarisierbaren Elektrode soll eine normal zur Axe gelegene Ebene sein und die Elektro-

Hosted by Google

lytsäule vollständig abschliessen. Die Diffusion innerhalb des Elektrolyten findet dann nur in der Richtung parallel zur Axe statt, und die Flächen gleichförmiger Zusammensetzung sind Ebenen, die parallel zu den Elektroden liegen.

Die Menge eines Ions (oder einer Molekel) S, ausgedrückt in Bruchteilen eines Grammions, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer solchen Ebene geht, ist gegeben durch die Gleichung[1]):

$$URT\frac{\partial c}{\partial x} - U\zeta Fc\frac{\partial \varphi}{\partial x} = S. \tag{2}$$

U ist die absolute Wanderungsgeschwindigkeit des Ions in dem zuerst von Kohlrausch definierten Sinne. Um den Begriff auf undissociierte Molekeln auszudehnen, ist es nur nötig, $U = \frac{k}{RT}$ zu setzen, wo k die Diffusionskonstante bedeutet, und zwar in der Fickschen Gleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \tag{3}$$

Hierbei wird c ausgedrückt in $\frac{\text{g Mol}}{\text{Liter}}$, x in cm und t in Sekunden; R und T sind, wie durchgängig in dieser Arbeit, die Gaskonstante und die absolute Temperatur, x die in cm ausgedrückte Entfernung von der polarisierbaren Elektrode, positiv in der Richtung nach der unveränderten Lösung gemessen.

Das erste Glied von (2) stellt den Anteil der Diffusion dar, der durch den osmotischen Druck bedingt ist, d. h. abhängt von dem Konzentrationsgefälle $\frac{\partial c}{\partial x}$, dagegen unabhängig ist von der absoluten Konzentration und von der Stromstärke oder der E. K. in der Kette (abgesehen davon, inwieweit $\frac{\partial c}{\partial x}$ selbst von diesen Faktoren bestimmt wird).

Das zweite Glied stellt die Wirkung des elektrischen Feldes (d. h. des Potentialabfalls $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$) auf die Ladung der Ionen des Elektrolyten dar. F ist die elektrische Ladung eines einwertigen Grammions, und ζ die Wertigkeit des wandernden Ions. Für ein Kation ist dieser Wert positiv, für ein Anion negativ und für eine nicht dissociierte Molekel gleich 0. Aus (1) ist zu ersehen, dass der totale Potentialabfall in dem Elektrolyten gleich $E_1 + IW$ ist. Da $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ einfach dieser Abfall auf die Längeneinheit ist, so verschwindet dieser Ausdruck, wenn die obigen zwei Glieder Null werden, und folglich hebt dasselbe experimentelle Ver-

[1]) Planck, Wied. Ann. **39**, 161—186 (1890.

Hosted by Google

fahren, welches wir oben angewendet haben, um die Gleichung (1) zu vereinfachen, auch das zweite Glied von (2) auf und reduziert so diesen Teil unserer Untersuchung auf ein reines Diffusionsproblem, unabhängig von elektrischen Bedingungen.

Stellen wir das Ergebnis in Kürze fest: Durch (1) bestimmen wir beliebig die absolute Konzentration an der polarisierbaren Elektrode, indem wir einen E-Wert auswählen. Die Diffusion findet dann innerhalb der Zelle in derselben Weise statt, als wenn dieser Konzentrationsunterschied zwischen der Grenzschicht und der Hauptmenge der Lösung durch irgend einen anderen Umstand hervorgerufen wäre, und wir können (1) und (2) getrennt oder vereinigt behandeln, wie es uns angemessen erscheint. Ferner, da die Stoffmenge S_0, die an die Flächeneinheit der polarisierbaren Elektrode herantritt, durch Elektrolyse augenblicklich entfernt wird, so bildet der Strom, der notwendig ist, um E konstant zu erhalten, ein Mass für die hinzukommende Menge, wenn keine sekundäre Elektrolyse eintritt; daher gilt:

$$S_0 = \frac{I}{nFq}, \tag{4}$$

wo q die wirksame Elektrodenfläche (d. h. der Querschnitt der Zelle) ist. Substituieren wir diesen Ausdruck in (2) und streichen das zweite Glied, wie oben ausgeführt, so erhalten wir:

$$\left.\frac{\partial c}{\partial x}\right]_{x=0} URTnFq = I. \tag{5}$$

Mit anderen Worten: Die angewendete E. K. bestimmt die Konzentration an dem Ende der Säule, und der Strom I misst die Stoffmenge, welche dasselbe in der Zeiteinheit erreicht.

III. Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und Konzentration.

Bei der folgenden Behandlung der Diffusion tritt die Konzentration in den zur praktischen Anwendung kommenden Gleichungen überall auf als der Unterschied zwischen der Konzentration der unveränderten Lösung c_0 und der Konzentration, in der Elektrodenschicht c_1, und zwar immer als ein linearer Faktor. Bei der nicht polarisierbaren Elektrode ist $c_2 = c_0$, und wir erhalten so aus (1a):

$$c_0 - c_1 = c_0\,(1 - e^{\frac{nFE}{RT}}). \tag{6}$$

Weiter ist der Fall zu betrachten, dass beide Elektroden polarisierbar sind, aber unter der Einschränkung, dass die polarisierenden Vorgänge umkehrbar, und die zwei Elektroden im Anfang in allen Beziehungen

identisch sind, dass sie ebene Flächen bilden, senkrecht zur Längsrichtung stehen und sich in einer Elektrolytsäule von gleichmässigem Querschnitt und gleicher anfänglicher Zusammensetzung befinden.

In Fig. 1 stellt die Ordinate die Konzentration des diffundierenden Ions dar, die Abscisse von 0 bis zu $2L$ die Entfernung zwischen beiden Elektroden, und die gestrichelte Linie die Konzentration der ursprünglich homogenen Lösung. Aus dem Faradayschen Gesetz folgt, dass dieselbe Ionenmenge in den Elektrolyten an der einen Elektrode eindringt und an der anderen Elektrode entfernt wird, und da der diffundierende Betrag von dem Konzentrationsunterschiede, aber nicht von der absoluten Konzentration abhängt, so müssen die verschiedenen Kurven, welche in grober Weise die Verhältnisse des Systems darstellen, nachdem der Strom verschiedene Zeiten hindurchgeflossen ist, in Bezug auf den Mittelpunkt der gestrichelten Linie symmetrisch sein und mithin sämtlich durch denselben gehen. Dieser Punkt stellt die Konzentration in der Mitte der Säule dar, die niemals geändert wird und immer das arithmetische Mittel von den Konzentrationen an den Elektroden bildet; daher ist:

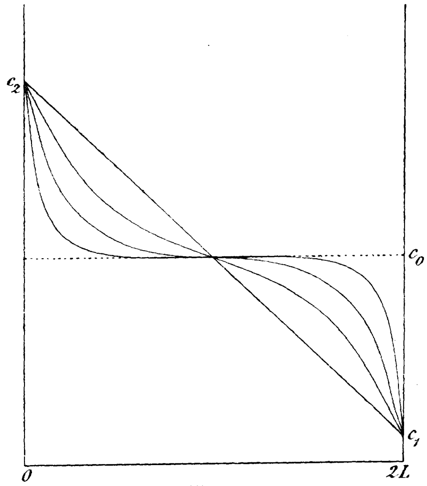


Fig. 1.

$$c_2 = 2c_0 - c_1 \tag{7}$$

und nach (1a):

$$c_0 - c_1 = c_0 \left(\frac{1 - e^{\frac{nFE}{RT}}}{1 + e^{\frac{nFE}{RT}}} \right). \tag{8}$$

Tabelle 1 enthält die Beträge für den in Klammer stehenden Faktor der Gleichungen (6), resp. (8) bei verschiedenem Wert von E, unter der Voraussetzung dass:

$$e^{\frac{nF}{RT}} = 10^{-\frac{1}{0\cdot058}}$$

(gültig für einwertige Ionen bei 18°); graphisch sind dieselben in Fig. 2 wiedergegeben, und zwar stellt Kurve I den Klammerausdruck von (6), die Kurve II den von (8) dar.

Es ist hiernach klar, dass jeder von diesen Ausdrücken praktisch der Einheit gleichgesetzt werden kann, sobald wir etwa 0·15 Volt für

Tabelle 1.

E (Volt)	$1-10^{-\frac{E}{0.058}}$	$\frac{1-10^{-\frac{E}{0.058}}}{1+10^{-\frac{E}{0.058}}}$
0·002	0·0763	0·0397
0·005	0·1801	0·0989
0·01	0·3276	0·1958
0·02	0·5479	0·3773
0·03	0·6960	0·5337
0·04	0·7956	0·6606
0·05	0·8626	0·7584
0·06	0·9076	0·8308
0·07	0·9379	0·8829
0·08	0·9582	0·9198
0·09	0·9719	0·9452
0·10	0·9811	0·9630
0·11	0·9873	0·9748
0·12	0·9915	0·9831
0·13	0·9943	0·9883
0·14	0·9961	0·9924
0·15	0·9974	0·9945

einwertige Ionen oder die Hälfte davon für zweiwertige Ionen erreichen. Das bedeutet, dass bei dieser oder bei einer höheren E. K. die Substanz so gut wie völlig aus der Lösung entfernt wird, sobald sie die Elektrode erreicht.

Um eine bessere Vorstellung von dem Verhältnis der von uns gewählten Methode zu den Methoden von H. W. Weber und Sand zu erhalten, wollen wir uns auf die obige Kurve beziehen. Weber arbeitete allerdings mit einfachen Elektrolyten; aber ohne uns in eine spezielle Erörterung einzulassen, können wir voraussetzen, dass der allgemeine Charakter der entsprechenden Kurven mehr oder weniger der obigen Kurve ähnlich sein würde[1]). Er verwendete ziemlich konzentrierte Lösungen und kleine Werte von E, wobei sich die Konzentration

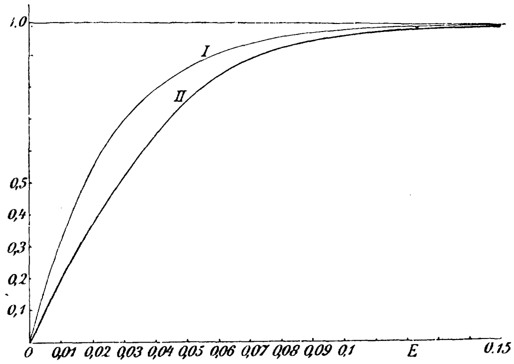


Fig. 2.

[1]) Siehe Seite 422.

nur in geringem Masse verschiebt. Seine erste Methode bestand darin, dass er einen konstanten Strom durch die Zelle sandte und von Zeit zu Zeit E bestimmte. Die zweite Methode stellt ziemlich genau die Umkehrung des ersten Verfahrens dar. Die Zelle wird durch einen starken Strom rasch bis zu einem bestimmten Punkte polarisiert; darauf wird der Strom unterbrochen und die allmähliche Abnahme von E (hervorgerufen durch die Diffusion, welche die Konzentrationsunterschiede beseitigt) in bestimmten Zeitintervallen festgestellt. So, wie sie Weber ausgeführt hat, hat die Untersuchung es lediglich mit einer kurzen Anfangsstrecke von der Kurve der Fig. 2 zu thun; zur Darstellung des Zusammenhanges zwischen Konzentration und Potential verwendete er eine einfache empirische Formel, da natürlich Nernsts logarithmische Formel noch unbekannt war.

Bei Sands Versuchen beginnt E in dem Augenblick des Stromschlusses im 0-Punkte und wandert längs der Kurve II mit immer wachsender Geschwindigkeit, bis es einen Wert erreicht, bei welchem Wasserstoff entwickelt wird. Die Zeit, welche für diesen Vorgang erforderlich ist, wurde bei verschiedenen Lösungen unter Variation der Stromstärke beobachtet. Die Geschwindigkeit, mit welcher der letztere Teil der Kurve durchschritten wird, ist so gross, dass eine geringe Unbestimmtheit in der exakten Feststellung des Wasserstoffpunktes der Kurve, die beobachtete Zeit nicht merklich beeinflusst. Die Methode ist also von einer wesentlichen Beschränkung der Weberschen frei, nämlich von der Notwendigkeit, Elektroden zu wählen, welche rasch und genau das Potential annehmen, welches der sie umgebenden Lösung entspricht. Die Zahl solcher Elektroden ist jedenfalls sehr klein. Andererseits ist Sands Methode auf eine einzige Zeitbestimmung für jeden Wert von Stromstärke und Zusammensetzung der Lösung beschränkt

Durch die von uns angewandte Methode suchen wir den Widerstand des ganzen Stromkreises auf einen Betrag herabzusetzen, der für unsere Zwecke gänzlich vernachlässigt werden kann (wenigstens nach den ersten Sekunden), und anstatt die ganze Kurve stetig zu durchlaufen, wählen wir einen Punkt derselben aus, indem wir die entsprechenden Werte von E realisieren und die Stromstärke beobachten; dieselbe ist zuerst sehr gross (mathematisch gesprochen für $W = 0$ und $t = 0$ ist $I = \infty$) und setzt die Konzentration an der Kathode geschwind herab, bis sie der angewandten E. K. entspricht. Von dieser Zeit an bleibt die Konzentration an beiden Elektroden konstant, während die Stromstärke abnimmt, zuerst rasch und darauf immer langsamer.

Hosted by Google

Wie schon angeführt, ist es die Differenz $c_0 - c_1$, womit es unsere Diffusionsformel zu thun hat, und diese ist proportional der Entfernung irgend eines Kurvenpunktes von der horizontalen Asymptote $f(E) = 1$. Ein Blick auf die Figur zeigt, dass für kleine Werte von E die vorliegende Methode denselben Einwänden wie die Webersche ausgesetzt ist. Nur von ungefähr 0·1 Volt an aufwärts beeinflussen sehr merkliche Änderungen in E kaum den Wert von $c_0 - c_1$, und darum brauchen wir die E. K. nur in annähernder Weise zu kennen. Die Methode ist mithin für diese Fälle und hauptsächlich, wie schon bemerkt, bei verdünnten Lösungen eines Elektrolyten mit einem grossen Überschuss eines anderen besonders geeignet.

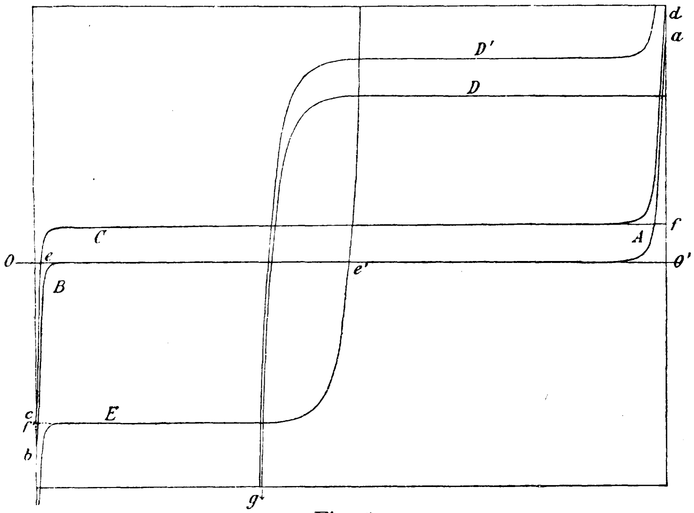


Fig. 3.

Der Bereich zulässiger E. K. wird abgegrenzt durch den Beginn merklicher Zersetzung des Lösungsmittels (d. h. gewöhnlich der Entwickelung von Sauerstoff und Wasserstoff). Fig. 3 zeigt diese Verhältnisse in graphischer Form. Die Abscisse stellt die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und der Lösung dar; zu äusserst links liegt die E. K. einer Sauerstoffelektrode von Atmosphärendruck, zu äusserst rechts die einer Wasserstoffelektrode. Die Ordinaten stellen den Reststrom für ein vergleichbares Stadium der Diffusionsvorgänge (z. B. den stationären Zustand in einem gegebenen Apparat) dar. Die Ordinaten der Kurven A und B geben den Teil dieses Stromes wieder, welcher der Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden entspricht, wobei angenommen ist, dass der Elektrolyt ursprünglich frei von dem fraglichen Gase war. Die Ordinaten sind daher proportional den äquiva-

Hosted by Google

lenten Konzentrationen der betreffenden Gase in der Lösungsschicht, die sich im Gleichgewicht mit der Elektrode befindet, multipliziert mit je ihrer Diffusionskonstante. Die Punkte *a* und *b* entsprechen daher der Löslichkeit der Gase bei dem genannten Druck. Die ganze Potentialdifferenz des Diagramms ist gleich der einer Sauerstoff—Wasserstoffkette; und wenn wir diese annähernd 1·16 Volt setzen, so kann sie in 40 Teile zerlegt werden von je 0·029 Volt, wobei von links nach rechts innerhalb jedes Abschnittes die H_2-Konzentration auf das Zehnfache steigt, die O_2-Konzentration auf das Hundertfache abnimmt.

Jeder der Ströme *A*, *B*, *C* und *D* folgt der Gleichung:

$$I = a e^{(bE+d)} + c',$$

hier ist *a* proportional der Diffusionskonstante *k* des einzelnen Stoffes, *b* proportional seiner wirklichen Valenz *n* in der Reaktion an der Elektrode, *c'* proportional seiner äquivalenten Konzentration c_0 in der Hauptmenge des Elektrolyten, und *d* ist eine Konstante, die von der Stellung der Elektrode in der Spannungsreihe abhängt. Im Sinne der Figur bedeutet dies, dass die Kurven sich dehnen, und zwar in vertikaler Richtung proportional der Diffusionsgeschwindigkeit und in horizontaler umgekehrt proportional der wirklichen Valenz *n*. Andererseits werden dieselben ohne Gestaltänderung völlig verschoben: in vertikaler Richtung im Verhältnis zu der Anfangskonzentration der an der Elektrode verbrauchten Substanz und in horizontaler Richtung, sobald wir von einer bestimmten Elektrode zu einer anderen übergehen, welche eine abweichende Stelle in der Spannungsreihe einnimmt. Jede dieser Kurven hat in jedem der 40 Intervalle die gleiche Gestalt, und je zwei von diesen letzteren können miteinander zur Deckung gebracht werden, sowohl in Bezug auf *A* wie auf *B*, wenn man die Ordinaten der einen mit der geeigneten Potenz von zehn multipliziert.

Aus den Kurven geht deutlich hervor, dass streng genommen ein „gasfreier" Elektrolyt im Zustande des Gleichgewichts ein Ding der Unmöglichkeit ist; für unseren Zweck jedoch kann dieser Ausdruck auf den Zustand angewandt werden, den ein mittlerer Teil der Kurve repräsentiert, da hier die Konzentration der beiden Gase weit unter den Grenzen der Messungen liegt, die uns gegenwärtig interessieren. Für jede der Kurven *A* und *B* ist $c' = 0$, und der relative Betrag der Änderung von $I \left(\text{d. h. } \frac{1}{I} \cdot \frac{\partial I}{\partial E}\right)$ ist in Bezug auf *E* konstant; und insofern dynamische Fragen an den Elektroden selbst (wie betreffs Reaktionsgeschwindigkeit) ausgeschlossen sind, kann keine Spur von Unstetigkeit eintreten, bevor das Gas sich in der Form einer neuen Phase bei

Hosted by Google

a oder *b* abzuscheiden beginnt. Wo die Kurve zu „steigen anfängt", hängt nur von der Empfindlichkeit des Galvanometers ab.

Wenn andererseits der Elektrolyt anfangs eine merkliche Menge eines gelösten Depolarisators (z. B. Sauerstoff) enthält, so erhält die zugehörige Kurve *B* die Gestalt *c e f*, die man sich entstanden denken kann durch eine völlige Verlegung von *B* aufwärts um die Entfernung *b c*, die der anfänglichen Konzentration des gelösten Sauerstoffs äquivalent ist.

Der Teil *ef* ist dann identisch mit der Kurve I in Fig. 2. Zu äusserst rechts wird *A* merklich und muss hinzugefügt werden, während der Strom bis zu *d* anwächst, wo Wasserstoff entweicht; jenseits dieses Punktes wird die Stromstärke lediglich durch den Ohmschen Widerstand des Stromkreises eingeschränkt.

Es ist hiernach klar, dass der relative Betrag der Veränderung von *I* nicht weiterhin konstant ist, und dass an der rechten Seite der Figur ein relativ plötzlicher Anstieg von *I* erfolgt, dessen Lage unabhängig von der Empfindlichkeit des Galvanometers ist. In der Litteratur findet man diese Erscheinung öfters als ein Kriterium für den „Beginn" einer neuen Reaktion bezeichnet.

Von dem obigen Standpunkte würde es aber den Anschein haben, als ob lediglich die Gegend bezeichnet würde, in welcher der Teil des Stromes, welcher zur Erzeugung eines neuen Stoffes (hier des gelösten Wasserstoffs) dient, ungefähr dieselbe Grösse erreicht, als sie der Entfernung des gelösten Sauerstoffs entspricht, und bei Änderung der anfänglichen Konzentration des letzteren müsste der Punkt seine Lage wechseln. Die Übereinstimmung in der Lage dieser „Knicke", wie sie von verschiedenen Forschern gefunden worden sind, muss auf die Thatsache zurückgeführt werden, dass sie gewöhnlich mit Lösungen (und wahrscheinlich ebenso mit Elektroden) gearbeitet haben, die nahezu mit Luft gesättigt waren. Was von Gasen gesagt worden ist, die in der Lösung enthalten sind, gilt wahrscheinlich im allgemeinen auch für Gase innerhalb der Elektrode, obgleich bis jetzt quantitative Angaben über diesen Punkt fehlen.

Wenn ein zweiter kathodischer Depolarisator, wie $AgNO_3$ zum Elektrolyten hinzugefügt wird, so wird sein Anteil an der gesamten Stromstärke allgemein durch die Kurve *D* dargestellt. Die Höhe derselben ist proportional der Konzentration des Depolarisators, und ihr Schnittpunkt mit der *E*-Axe giebt die Potentialdifferenz an, welche zwischen ihm und der Elektrode entstehen würde, wenn beide sich selbst überlassen würden.

Hosted by Google

Der Teil unter der E-Axe existiert nur, wenn die Elektrode in Bezug auf das in Frage stehende Ion reversibel ist (z. B. bei einer Silberelektrode, wenn D $AgNO_3$ darstellt), und ist völlig analog ec; in einem Punkte g scheidet sich festes Salz ab und verursacht eine Unstetigkeit ähnlich der von a, b, c und d.

Die Summe aller dieser Teilströme bildet den Totalstrom, wie er sich der Beobachtung darbietet, vorausgesetzt, dass das chemische Gleichgewicht sich an der Elektrodenfläche stets augenblicklich einstellt, und die verschiedenen Stoffe in der Lösung nicht aufeinander reagieren.

Wenn ein anodischer Depolarisator (wie Ferrosalz) zugefügt wird, so entsteht eine Kurve E, welche dieselbe Gestalt besitzt wie die anderen, vorausgesetzt, dass Ferrisalz ursprünglich in solcher Menge anwesend war, dass seine Konzentration als konstant und unabhängig von der Elektrolyse angesehen werden kann (analog dem Wasser im Falle A, B und C und dem metallischen Silber im Falle D).

Ist Ferrisalz nicht von Anfang an vorhanden, so verändert seine Entstehung an der Elektrode das Verhältnis zwischen Konzentration und E. K. in derselben Weise wie an der Anode in Lösung gehendes Metall (Fig. 1); die Kurve von e' bis f' entspricht dann mehr der Kurve II als der Kurve I in Fig. 2, und der Teil über der E-Axe existiert nicht.

In dem Falle, dass die Reaktion an der Elektrode nicht augenblicklich erfolgt, verändert sich gewöhnlich ihre Geschwindigkeit mit der angewandten E. K., und der horizontale Teil der obigen Kurven wird mehr oder weniger geneigt; er muss dann jedoch durchweg zwischen der horizontalen Axe und der einfachen Kurvenform, wie sie oben gegeben wurde, liegen.

Nur der horizontale Teil dieser Kurven wird unsere Aufmerksamkeit von jetzt ab in Anspruch nehmen.

IV. Beziehung zwischen Konzentration und Diffusion.

Soweit die Erscheinungen einfacher Diffusion in Frage kommen, sind die Grundsätze der folgenden Methode schon in ausgedehnter Weise von Stefan[1]) behandelt und experimentell in gewissem Umfange von ihm selbst und seinem Assistenten Schuhmeister[2]) verfolgt worden, allerdings in einer etwas abweichenden Form im Vergleich zu unserer Methode.

[1]) Wiener Sitzungsber. **77**, II, 371—409 (1878); **78**, II, 957—975 (1878); **79**, II, 161—214 (1879).

[2]) Wiener Sitzungsber. **79**, II, 603—626 (1879).

Hosted by Google

Ihre Methode war die folgende. Ein langes cylindrisches Gefäss wurde bis zum Rande mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt, und ein schwacher Wasserstrom floss beständig über das obere offene Ende hin, so dass hier in der Grenzfläche die Konzentration dauernd gleich Null gehalten wurde. Nach bestimmter Zeit wurde der Verlust σ an gelöster Substanz durch eine Analyse des Cylinderinhalts bestimmt. Unsere Methode unterscheidet sich von der beschriebenen wesentlich nur darin, dass die Konzentration am oberen Ende des Cylinders durch Elektrolyse auf 0 (oder im Falle einer geringen E. K. auf einem endlichen konstanten Werte) gehalten wurde; und anstatt σ direkt zu messen, bestimmen wir $\frac{d\sigma}{dt}$, eine Grösse, die der Stromstärke I proportional ist. Wir können darum von der theoretischen Darstellung Gebrauch machen, wie sie bereits Stefan entwickelt hat, und wo es angeht, werden wir uns einfach auf das Original beziehen, ohne die Einzelheiten hier zu wiederholen.

Für den Fall der Diffusion aus einem unendlich langen Cylinder einer Lösung in einen anderen unendlich langen Cylinder reinen Lösungsmittels giebt Stefan[1]) für die Konzentration c (u in seiner Nomenklatur) in einem Punkte x und zur Zeit t den Ausdruck:

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta, \tag{9}$$

wo c_0 (c in seiner Nomenklatur) die ursprüngliche Konzentration und k die Diffusionskonstante wie in (3) bedeutet. x wird von der Berührungsfläche der beiden Cylinder, und zwar positiv in der Richtung nach dem reinen Lösungsmittel gerechnet, t von dem Beginn des Diffusionsvorganges an.

Betrachten wir weiter die physikalische Bedeutung von Gleichung (9), so ist klar, dass c sowie c_0 nicht absolute Konzentrationen, sondern Konzentrationsunterschiede darstellen. Um dies auszudrücken, können wir schreiben:

$$c - c_1 = \frac{c_0 - c_1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta. \tag{10}$$

Diese Gleichung stellt auch den Fall dar, dass der zweite Cylinder anfänglich nicht reines Wasser, sondern eine Lösung desselben Stoffes mit der gleichförmigen Konzentration c_1 enthält. Wenden wir das Stefansche Reflexionsprinzip[2]) auf diese Gleichung an, so erhalten wir für

[1]) Wiener Sitzungsber. **79**, II, 176 (1879). [2]) loc. cit. 210.

den Fall eines unendlich langen Cylinders von der ursprünglichen Konzentration c_0, dessen oberes Ende ($x = 0$) auf der Konzentration c_1 gehalten wird, von $t = 0$ an, die Gleichung[1]):

$$c - c_1 = (c_0 - c_1)\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{x}{2\sqrt{kt}}}^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta\right). \tag{11}$$

Ferner:

$$\frac{d\sigma}{dt} = S_0 q = \frac{I}{nF} \tag{12}$$

und:

$$S_0 = k\frac{\partial c}{\partial x}\bigg]_{x=0}. \tag{13}$$

Betrachten wir k und t als Parameter, differenzieren nach x und schalten die Grenzwerte ein, so erhalten wir:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_0 - c_1}{\sqrt{\pi k t}} e^{-\frac{x^2}{4kt}}. \tag{14}$$

Substituieren wir diesen Wert von $\frac{\partial c}{\partial x}$ in (13) und setzen $x = 0$, so erhalten wir:

$$I = -nFq(c_0 - c_1)\sqrt{\frac{k}{\pi t}}. \tag{15}$$

Dasselbe Resultat kann man auch direkt erhalten, wenn man Schuhmeisters Gleichung für die zweite Methode nach der Zeit differenziert. Um zu bestimmen, innerhalb welcher Grenzen die obige Gleichung auf die thatsächlichen Verhältnisse eines endlichen Cylinders sicher angewendet werden kann, ist es nötig, den Betrag von $\frac{\partial c}{\partial x}$ für $x = 0$, der von der Reflexion von dem Boden des Cylinders herrührt, zu berechnen. Stefan[2]) hat dies bereits für c gethan, und eine ähnliche Methode wird hier angewandt.

Wenn L die Länge des am Ende geschlossenen Cylinders ist, so hat das zur ersten Reflexion gehörige Korrektionsglied für

$$\frac{\partial c}{\partial x}\bigg]_{x=0} \text{ den Wert } \frac{\partial c}{\partial x}\bigg]_{x=2L}$$

Weiter ergiebt sich:

$$\frac{\frac{\partial c}{\partial x}\Big]_{x=2L}}{\frac{\partial c}{\partial x}\Big]_{x=0}} = e^{-\frac{L^2}{kt}}. \tag{16}$$

---

[1]) Praktisch derselbe Ausdruck ist auch von Stefan für einen etwas abweichenden Fall angewandt worden (Wiener Sitzungsber. **77**, I, 386).

[2]) Loc. cit. **79**, II, 184 und 208, Tabellen A. und B.

Setzen wir 1—10% als die verlangte Genauigkeitsgrenze fest, so definiert die Gleichung:

$$1000 = e^{\frac{L^2}{kt}}$$

die geringste zulässige Länge des Cylinders für eine gegebene Diffusionskonstante und einer bestimmten Versuchsdauer; sie kann bequemer formuliert werden:

$$L = \sqrt{\frac{3kt}{0{\cdot}4343}}\,.$$

Da k, in cm und Tagen ausgedrückt, selten den Wert 2 überschreitet, so reichen 4 cm für einen eintägigen Versuch bei den meisten Elektrolyten völlig aus. Die freie Diffusion des H-Ions repräsentiert den höchsten bekannten k-Wert[1]); es beträgt für $t = 1$ Tag L ca. $6^1/_2$ cm. Im Falle kürzerer Diffusionssäulen können die Korrektionsglieder nach dem Prinzip wiederholter Reflexion berechnet werden, und zwar zu jeder gewünschten Genauigkeitsstufe, soweit es sich um Fragen reiner Diffusion handelt.

Für die Bearbeitung solcher Probleme kann die folgende Tabelle von Nutzen sein. Im Anschluss an Stefan und um die Vergleichung und Zusammenstellung der vorliegenden Arbeit mit seiner Untersuchung zu erleichtern, wird die Hilfsvariable $z = \frac{\pi^2 kt}{L^2}$ eingeführt, wonach das Glied auf der rechten Seite von (16) die Form $e^{-\frac{\pi^2}{z}}$ erhält.

Tabelle 2.

z	$e^{-\frac{\pi^2}{z}}$
1·0	0·00005
1·1	0·00013
1·2	0·00027
1·3	0·00050
1·4	0·00087
1·5	0·00139
1·75	0·00355
2·0	0·00719
2·5	0·01930
3·0	0·03726
3·5	0·05961
4·0	0·08481
5·0	0·13891
6·0	0·19303

In dem Falle eines Cylinders, durch dessen Basis kein diffundierender Stoff hindurchtreten kann, wie in Schuhmeisters Versuchen, wo der Boden des Gefässes von Glas war, besitzen die Ausdrücke:

---

[1]) R. Abegg und E. Bose, Diese Zeitschr. **30**, 545—555 (1899).

$$\left.\frac{\partial c}{\partial x}\right]_{x=2L} \quad \text{und} \quad \left.\frac{\partial c}{\partial x}\right]_{x=0}$$

entgegengesetzte Vorzeichen, und L stellt die Gesamtlänge des Cylinders dar. Wenn aber die Konzentration am Boden konstant gehalten wird, wie in unserem Falle, so haben beide Ausdrücke das gleiche Vorzeichen, d. h. das erste Korrektionsglied wird hier addiert statt subtrahiert, wie es in Schuhmeisters Anordnung geschehen wäre. Bei einer nicht polarisierbaren Elektrode befindet sich die Schicht konstanter Zusammensetzung an der Elektrodenfläche, und L ist die gesamte Entfernung zwischen den Elektroden, oder genauer, von der Kathode zur Oberfläche des festen Salzes an der Anode. Bei zwei polarisierbaren Elektroden von der betrachteten Beschaffenheit liegt die Fläche konstanter Zusammensetzung mitten zwischen denselben (siehe Fig. 1), und L ist folglich die Hälfte von ihrer gesamten Entfernung.

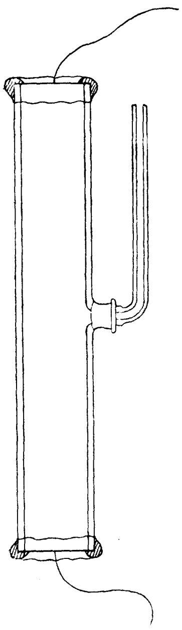


Fig. 4.

V. Experimenteller Teil.

Ehe die Abweichungen besprochen werden, sollen einige Versuche beschrieben werden, welche auf der bisher entwickelten einfachsten Theorie begründet sind. Es soll hierbei bloss gezeigt werden, wie weit die beobachteten Erscheinungen mit der oben skizzierten Theorie übereinstimmen, selbst wenn man die Versuche nur in grober Weise anstellt.

Ein Glasrohr von der in Figur 4 angegebenen Form, 15 cm lang und mit einem inneren Durchmesser von 16 mm, wurde an beiden Enden mit amalgamierten Zinkplatten verschlossen; die Fugen wurden erst mit geschmolzenem Paraffin von aussen bestrichen und darüber wurde, um eine grössere Festigkeit zu erzielen, eine Bienenwachsschicht in derselben Weise angebracht. Einige Glasperlen waren eingelassen, um das Rühren zu erleichtern[1]); das Ganze wurde durch

[1]) Diese bleiben im Verlauf des Versuchs auf der unteren Elektrode liegen und verändern natürlich die Gestalt der elektrolytischen Säule an diesem Ende; sie können aber bloss den Wert des Ausdrucks $\frac{1 - e^{\frac{nFE}{RT}}}{1 + e^{\frac{nFE}{RT}}}$ beinflussen, und in den folgenden Versuchen sind solche Werte von E gewählt, dass man annehmen darf, dass der Ausdruck seinen Grenzwert 1 erreicht hat.

das Seitenrohr völlig mit annähernd $^1/_{100}$-n. $ZnSO_4$-Lösung in nahezu gesättigter K_2SO_4-Lösung gefüllt. Gerührt wurde in der Weise, dass man den Hauptcylinder um den Ansatz des Seitenrohrs rotieren liess. Ehe man den Strom einleitete, wurden die Elektroden kurz geschlossen und das Ganze gerührt, bis Gleichgewicht eingetreten war. Dann wurde das Rohr mit Federn in einer grossen Holzkiste aufgehängt, deren Wände mit einer Schicht von Sägemehl bedeckt waren; diese Kiste stand auf einem festen Tisch in einer Ecke des Laboratoriums. Es wurden keine weiteren Vorsichtsmassregeln gegen thermische und mechanische Störungen getroffen. Eine E.K. von 0·1 Volt wurde angewandt, und zwar befand sich die Kathode oben. In den Stromkreis war ein Galvanometer nach d'Arsonval mit Nebenschlüssen eingeschaltet, um die Empfindlichkeit derart zu variieren, dass der Widerstand des Hauptstromkreises immer derselbe blieb.

Gleichung (15) verlangt nun, dass $I\sqrt{t} =$ konst. sei. Die folgende Tabelle giebt die Werte von t in Minuten und I in einem willkürlichen Masse, wie es die Beobachtung ergab.

Tabelle 3.

t	I	Konst.	t	I	Konst.
1	33·4	33·4	121	2·62	28·8
4	14·75	29·5	144	2·38	28·6
9	8·93	26·8	1225	0·811	28·4
16	6·60	26·4	1296	0·786	28·3
25	5·54	27·7	1444	0·763	29·0
36	4·40	26·6	1722	0·706	29·3
49	3·66	25·6	2500	0·572	28·6
64	3·57	28·6	2810	0·557	29·6
81	3·20	28·8	2852	0·498	26·6
100	2·88	28·8	3844	0·431	26·7

Mittelwert: 28·0

Während einer Zeit von 2 Tagen 16 Stunden und 4 Minuten, bei Temperaturschwankungen von 2—3°, und obwohl dann und wann die Wirkung kleiner Stösse am Galvanometer zu beobachten waren, weicht doch die Konstante kaum mehr als 5% vom Mittelwert ab (wenn man die erste Beobachtung ausschliesst), während I bis auf mehr als den sechzigsten Teil seines ersten Wertes sinkt.

Die Methode kann ferner angewandt werden, wenn man es nicht mit dem Übergang eines Ions in den ungeladenen Zustand zu thun hat, sondern mit einem blossen Wechsel in der Valenz (d.h. mit unangreif-

Hosted by Google

baren Elektroden); hier müssen die Produkte der an den Elektroden stattfindenden Reaktionen in die Lösung zurückdiffundieren. Der allgemeine Fall soll später besprochen werden; aber ein besonderer Fall muss hier schon erwähnt werden, weil er bei anderen Messungen stört; es handelt sich um den Einfluss der gelösten Luft.

Hier ist das endliche Produkt der Reduktion (Wasser) praktisch von konstanter Konzentration an der Elektrode, und der zwischen ihr und der Lösung bestehende Potentialunterschied hängt folglich nur von der Konzentration des gelösten Sauerstoffs ab. Es müsste schliesslich der Vorgang in seiner Gesamtheit den oben für Metallsalze entwickelten Gesetzen gehorchen. Aber im Fall des gelösten Sauerstoffs verliert eine unserer Voraussetzungen ihre Gültigkeit: nämlich die, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des elektrochemischen Prozesses an der Elektrode praktisch unendlich gross ist, verglichen mit der Diffusionsgeschwindigkeit. Bei der Reduktion des gelösten Sauerstoffs (oder der gelösten Luft) liegt, wenigstens bei den meisten metallischen Elektroden, die Geschwindigkeit ganz im Gebiet der Beobachtungsmöglichkeit und ist deutlich veränderlich mit der angewandten E. K. Dieser Einfluss wird sich in der Kurve Stromstärke-Zeit in der Weise äussern, dass sie abgeflacht wird; denn anfangs erreicht der Sauerstoff die Elektrode weit schneller, als wie er dort reduziert wird, und die Kurve wird fast ausschliesslich durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt; sie nähert sich also einer horizontalen Geraden, die den äussersten Fall darstellt, bei dem die Diffusionsgeschwindigkeit unendlich gross ist verglichen mit der Reaktionsgeschwindigkeit. Im Laufe der Zeit bringt die Diffusion den Sauerstoff mit immer kleinerer Geschwindigkeit zu der Elektrode, und der elektrochemische Prozess beginnt allmählich die Diffusion zu überholen; die Kurve ändert sich dann in der Weise, dass sie sich der ursprünglichen Form mit zunehmenden t als einem Grenzwert nähert.

Diese Wirkungen zeigen sich deutlich in folgendem Beispiel, das willkürlich herausgegriffen ist aus den Beobachtungen an norm. H_2SO_4-Lösung, die mit Luft gesättigt war; hierbei wurde eine Kathode aus blankem Platin und eine Bleiwasserstoffanode (Akkumulatorelektrode) angewandt. Die ursprüngliche E. K. der Kombination selbst ist als Nullwert angenommen (S. 403).

Ähnliche Resultate ergaben sich mit Silber-, Quecksiber- und Kupferelektroden in sauren, alkalischen und neutralen Lösungen. Eine Silberelektrode, auf der eine frische, elektrolytisch aus Silbernitrat abgeschiedene Silberschicht sich befand, zeigte diese Erscheinung am wenigsten.

Hosted by Google

Tabelle 4.

Angelegte E. K. in Volt	Stromstärke I (Ausschläge an einer wirklichen Skala)	
	nach 9 Minuten	nach 25 Minuten
0·2	55	43
0·3	117	86
0·4	163	104
0·5	189	146
0·6	251	176
0·7	309	220
0·8	840	440
0·9	—	> 4000

Bei platinierten Platinelektroden wurde eine Abweichung in entgegengesetzter Richtung beobachtet: die Stromstärke nahm anfangs zu stark ab und näherte sich dann langsam der normalen Kurve von der anderen Seite. Dies muss man offenbar der elektrolytischen Kapazität der Elektrode selbst zuschreiben, die eine bestimmte Menge des betreffenden Gases bedarf, um gesättigt zu sein und in den Zustand zu gelangen, die der angewandten E. K. entspricht. Der plötzliche Anstieg am Schluss der Tabelle erklärt sich augenscheinlich daraus, dass Wasserstoff in merklicher Weise frei zu werden beginnt, wenn auch noch nicht notwendig in Gasform.

Diese elektrolytische Kapazität der Elektroden bringt eine weitere Komplikation in die Messungen hinein; da sie von den in den Elektroden okkludierten Gasen abhängt, kann man sie am besten als eine zweite Diffusion betrachten, deren Wirkung sich über die Diffusionswirkung im Elektrolyten selbst lagert. Oder anders ausgedrückt: es ist gleichgültig, ob das, was die Depolarisation bewirkt, von innen oder aussen an die Oberfläche der Elektrode herankommt, der beobachtete Strom wird der gleiche sein; falls nun das „Verteilungsgesetz“ und Ficksche Gesetz für Gase, die in Metallen gelöst sind, gültig sind, so wird man mit unwesentlichen Abänderungen die oben an Elektrolyten durchgeführte Betrachtung auf die Diffusion in der Elektrode selbst anwenden können; man braucht also bloss eine weitere Anzahl ähnlicher Kurven in Fig. 4 hinzuzufügen. Die genauere Untersuchung dieser Fragen soll vorerst unterbleiben. Es genügt zunächst, die Aufmerksamkeit auf die Thatsache gelenkt zu haben, dass, wie die Versuche zeigen, diese Komponente der Gesamtwirkung leicht eine Grössenordnung erreicht, die derjenigen gleicht, für welche die Messungen ursprünglich bestimmt war.

Wenn Metalle auf einer Elektrode niedergeschlagen werden, ist es

Hosted by Google

offenbar sehr schwierig, eine Korrektur für die Luft im Elektrolyten, bezw. in der Elektrode anzubringen, wegen des wechselnden Zustandes der Elektrodenoberfläche; es bleibt also nichts anderes übrig, als diese Einflüsse als solche möglichst weit auszuscheiden. Nachdem eine Anzahl von Untersuchungsmethoden erprobt worden waren, deren Einzelheiten hier nicht angeführt werden sollen, wurde folgende angewandt, weil sie im ganzen am tauglichsten erschien.

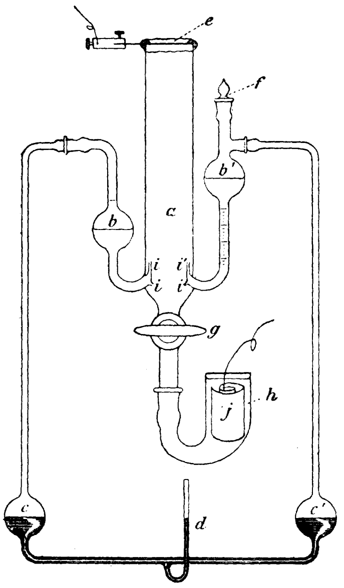


Fig. 5.

Das Diffusionsgefäss selbst ist in der Fig. 5 dargestellt. Das Rohr *a* (die Diffusionssäule) ist ganz, die beiden Kugeln *b*, *b'* sind zur Hälfte mit einer Lösung des indifferenten Elektrolyten gefüllt; *c* und *c'* sind halb mit Quecksilber gefüllt, während der Raum zwischen *b*, *b'* und *c*, *c'* Stickstoff enthält; der Weg des Hahnes *g* enthält entweder Agar-Agar oder einen Stopfen aus Filtrierpapier, der mit dem indifferenten Elektrolyten getränkt ist; *h* ist das Anodengefäss. Wenn man den Apparat etwas zur Seite neigt, so fliesst das Quecksilber von der einen Kugel zur anderen, drückt auf den Stickstoff und so auf die Flüssigkeit und treibt diese aus einer der Kugeln *b*, *b'* durch die Spitzen *i*, *i'* in die andere, wodurch ein kräftiger Wirbel entsteht; das ganze wird so recht wirksam gerührt.

Wenn man dann eine geeignete E. K. zwischen den Elektroden erzeugt, und ein Galvanometer in den Stromkreis einschaltet, so lässt sich während des Rührens an der Abnahme der Galvanometerausschläge die Entfernung des gelösten Sauerstoffs verfolgen. Ist dieser Strom so klein geworden, dass er vernachlässigt werden kann neben dem Strom, den man bei der Untersuchung des aktiven Elektrolyten erwartet, so wird der Stromkreis unterbrochen, der Hahn *g* geschlossen, und der Apparat so weit zur linken Seite geneigt, bis die Flüssigkeit *b'* fast bis zum Halse füllt; das Quecksilber befindet sich dann ganz in *c* und der linken Hälfte des Verbindungsrohres. Eine abgewogene Menge des aktiven Elektrolyten wird jetzt durch *f* eingeführt, während ein langsamer Stickstoffstrom von *d* nach *f* gesandt wird, um den Eintritt der Luft zu verhindern. Das Rühren wird nun wieder aufgenommen, bis die Substanz

sich gelöst hat und gleichförmig im ganzen Elektrolyten verteilt ist; dann wird der Hahn *g* geöffnet und die wirkliche Diffusionsmessung ausgeführt wie bei der einfachen Säule (S. 400). Das Flüssigkeitsvolum liest man mit Hilfe einer am Halse von *b'* angebrachten Marke und einer Skala ab, die sich auf dem Verbindungsrohr zwischen *b'* und dem Cylinder befindet.

Während der vorläufigen Elektrolyse (d. h. ehe die wirksame Substanz zugesetzt ist) lässt sich von Zeit zu Zeit schätzen, wieviel von dem noch übrigen Sauerstoff aus der Lösung und wieviel aus den Elektroden stammt; der Strom, der von letzterem herrührt, muss vom Rühren unabhängig sein; vergleicht man also die Gesamtstromstärke während des Rührens mit der Stromstärke, die nach einer bestimmten Ruhepause noch übrig bleibt, so lassen sich beide in grober Weise unterscheiden.

So liess sich die im Elektrolyten gelöste Luft verhältnismässig rasch entfernen, aber das in den Elektroden gelöste Gas diffundierte so langsam, dass seine Entfernung oft eine Frage von Tagen, ja von Wochen war, wenn man den gleichen Genauigkeitsgrad erreichen wollte. Um diesem Nachteil zu begegnen, wurden dünne Platinschichten auf Glas als Elektroden mit gutem Erfolge angewandt. Der Glasstreifen wurde zuerst mit dem feinsten Schmirgel matt geschliffen und dann an dem einen Ende mit Platinporzellanfarbe bestrichen und vorsichtig über dem Bunsenbrenner erhitzt[1]). Dies wurde so oft wiederholt, bis ein fester, zusammenhängender Überzug von metallischem Platin erzielt war.

Der so behandelte Streifen wurde dann der Entladung einer Platinkathode in einem Vakuumrohr ausgesetzt, bis er mit einer Metallschicht von gewünschter Dicke überzogen war. Selbst bei einer Schicht, die gerade noch durchsichtig ist, braucht der Widerstand der Elektrode nicht mehr als 50—100 Ohm zu betragen. Die Elektrode wurde auf das Rohr in der Weise aufgekittet, dass nur das elektrisch niedergeschlagene Platin den Elektrolyten berührte; die am Ende des Streifens aufgetragene dickere Schicht diente dazu, den Kontakt mit einer metallenen Klemmschraube herzustellen, deren Backen mit Zinnfolie bekleidet waren.

Als Anode *j* erwies sich in den meisten Fällen eine Bleiplatte als geeignet, wie sie als negativer Pol in einem Akkumulator benutzt wird. Da man das Potential dieser Elektrode gegen die Lösung kannte, so wurde eine solche E. K. angewandt, dass das Potential der Platinelektrode auf einen Punkt gebracht wurde, der sich je nach dem zu unter-

---

[1]) Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, S. 357.

Hosted by Google

suchenden Fall ungefähr auf der Mitte des oberen horizontalen Teiles der Kurve *D'* in Fig. 3 befand. Diese E. K. wurde sowohl bei der Entfernung der gelösten und okkludierten Luft wie bei der Diffusionsmessung selbst angewandt.

Die Anordnung der Apparate und die Art ihrer Verbindung ist in Fig. 6 dargestellt. *A* ist eine Akkumulator, *B* ein Brückendraht, von dem beliebige E. K. abgezweigt werden können. Der Stromkreis *F* enthält ein Normalelement und ein Lippmannsches Elektrometer und dient von Zeit zu Zeit, um Kontrollmessungen anzustellen. Der Satz Nebenschlüsse *C* hat folgenden Zweck: man kann durch ihn die Empfindlichkeit des Galvanometers *G* (in Abständen vom Verhältnis 3 : 1) verändern, indem man die Wippe *H* dreht, oder das Galvanometer auch ganz aus dem Stromkreis mittels der Wippe *I* entfernen und eine Nullpunktsablesung machen in Parallelschaltung mit irgend einem der Nebenschlüsse, ohne je den Widerstand des Hauptstromkreises zu ändern (d. h. zwischen S_1 und S_2).

Das Auftreten von Thermoströmen im Hauptstromkreis wird auf das Galvanometer keinen nenneswerten Einfluss ausüben, da diese neben der grossen E. K. von dem Drucke und den Elektroden verschwinden; aber irgendwelche Thermoströme im Galvanometer und den Nebenschlusskreisen verursachen beträchtliche Fehler; deshalb wurde *C* in ein Petroleumbad eingetaucht, und das Galvanometer durch eine grosse Pappschachtel, in der ein Glasfenster angebracht war, vor Luftströmungen geschützt. Bei Anwendung dieser Vorsichtsmassregeln verschwanden diese Einflüsse, die zuerst sehr störend waren, vollständig.

Das Diffusionsgefäss selbst war auf einem Holzblock *D* angebracht, der auf einer Horizontalaxe ruhte, die nahe am Schwerpunkt des Systems sich befand. Der Zapfen *K* auf dem Rade *E* drückte bei der Rotation abwechselnd auf die Arme *PP*, und der Apparat wurde so bald auf die eine und bald auf die andere Seite geneigt. In dieser Weise wurde das Rühren bewerkstelligt.

Zu den interessanten Erscheinungen, die bis jetzt mit diesem Apparat untersucht worden sind, gehört das Verhalten der gelösten Luft selbst. So wurde z. B. ein Apparat wie in Fig. 5 mit einem Rohr von 1 cm innerem Durchmesser und etwa 15 cm Länge völlig mit $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure gefüllt, die praktisch mit Luft gesättigt war; oben war das Rohr mit einer platinierten Glaselektrode bedeckt, auf der das Platin eine so dünne Schicht bildete, dass das Glas nur wie leicht angehaucht aussah. Die untere Elektrode war eine negative Bleielektrode, wie sie im Akkumulator gebraucht wird.

Hosted by Google

Das ganze war auf dem Block D der Fig. 6 angebracht und wurde bei offenem Stromkreis eine halbe Stunde lang gerührt, wie oben beschrieben worden ist. Wenn das Gleichgewicht zwischen der Elektrode und der Lösung sich eingestellt hätte, so müsste erstere das gleiche Potential zeigen wie eine Luftelektrode, d. h. gegen die Bleielektrode ein Potential von etwa 1·5 Volt. Anstatt dessen ergab sich — auch bei anderen Platinelektroden, die untersucht wurden — eine Potentialdifferenz von bloss 1·1 Volt und, selbst wenn noch eine weite Viertelstunde lang anhaltend gerührt wurde, stieg sie nur um wenige Millivolt.

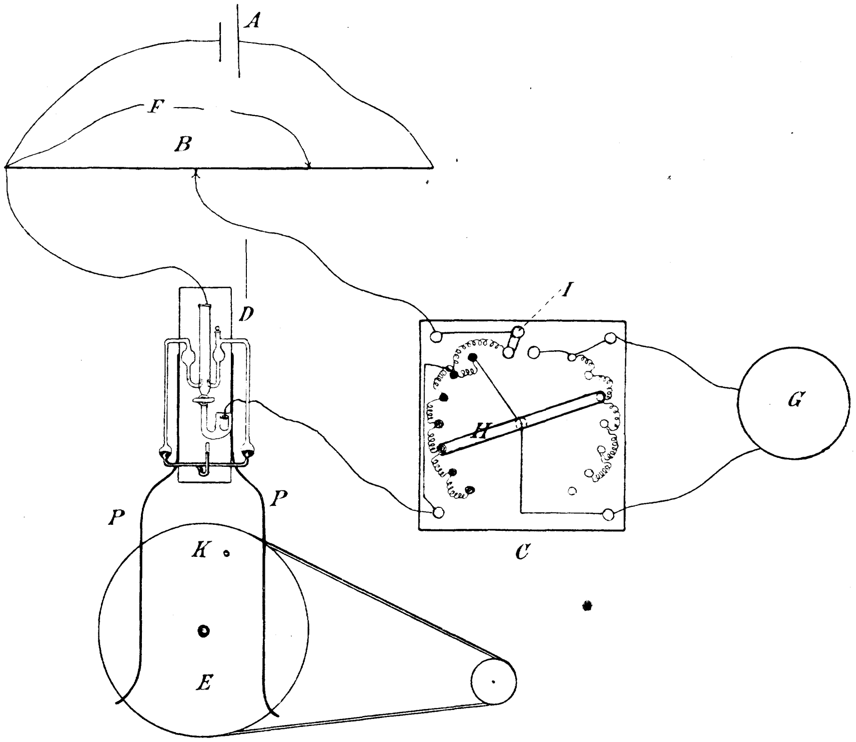


Fig. 6.

Das Rühren war in der Lösung ein so gründliches, dass dies scheinbar falsche Gleichgewicht Erscheinungen an der Oberfläche und in der Platinelektrode zugeschrieben werden muss. Die Veränderung der angewandten E. K. zwischen 1·1 und 1·5 Volt müsste auf den Elektrolyten praktisch keinen Einfluss ausüben, und jeder in diesem Bereiche beobachtete Strom muss seinen Grund in der Kapazität der Elektrode selbst haben. Bei weniger als 1·1 Volt würde die gelöste Luft wohl mit messbarer Geschwindigkeit reduziert werden, und hier würde sich der Strom

als eine Summe darstellen, die von der „elektrolytischen Kapazität" sowohl der Elektrode wie des Elektrolyten unter den gegebenen Bedingungen abhängt.

Um diese Ansicht zu prüfen, wurde eine Potentialdifferenz angewandt, die um 0·2 Volt grösser war als die E.K. des scheinbaren Gleichgewichts, und dabei fortgesetzt gerührt. Das Galvanometer (ein Teilstrich entspricht etwa 6.10^{-7} Amp.) gab einen Ausschlag, der schnell abnahm, wie die folgenden Zahlen zeigen:

t	Ausschlag
10 Sek.	80
15 „	52
30 „	29
45 „	21·5
1 Min.	19
1 „ 30 „	14·8
2 „ 30 „	11
10 „	8
15 „	7·2

Die angewandte E.K. wurde dann bis auf den Wert des scheinbaren Gleichgewichts (1·1 Volt) verringert; es trat ein Strom in umgekehrter Richtung ein, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Maximaler Ausschlag 63.

t	Ausschlag
30 Sek.	10
1 Min.	8
3 „	7
4 „	6·5

Schliesslich wurde die angewandte E.K. bis auf 0·2 Volt unterhalb des scheinbaren Gleichgewichtspunktes verkleinert. Man erhielt erst einen kräftigen Ausschlag, der aber innerhalb einer Minute auf 180 zurückging; von da an nahm er nur langsam ab, während die Luft aus dem Elektrolyten entfernt wurde; so war der Ausschlag nach 20 Minuten noch 120.

Bei weiterem Verringern der E.K. wurde der Strom noch stärker, wie aus den Werten der Tabelle 4 zu erwarten war.

Wie weit und wie schnell diese Vorgänge fortschreiten, lässt sich aus folgenden Ablesungen ersehen, die an einem Apparat derselben Form ausgeführt wurden, der ein Rohr von 16 mm Durchmesser hatte, und dessen Glaskathode so stark platiniert war, dass sie gerade undurchsichtig war. Als Elektrolyt wurde normale Schwefelsäure verwandt, die beinahe mit Luft gesättigt war; zwischen der Blei- und Platinelektrode bestand ein Potentialunterschied von 0·6 Volt; während der Versuche

Hosted by Google

wurde anhaltend gerührt, wenn nicht ausdrücklich das Gegenteil betont ist. Die Zeit t fängt mit Stromschluss an.

t	I	t	I
3 Min.	199.10^{-6} Amp.	24 Stdn. 42 Min.	$27{\cdot}2.10^{-6}$ Amp.
5 „	187	47 „	23·4
7 „	172	50 „	19·0
15 „	129	59 „	14·5
24 „	93·3	25 „ 6 „	13·2
55 „	40·6	18 „	10·8
1 Stde. 7 „	31·6	26 „ 33 „	8·32
1 „ 27 „	26·9	57 „	7·84
2 „ 4 „	17·5	28 „ 16 „	7·07
16 „	16·2	29 „ 8 „	6·60
32 „	14·6	30 „ 34 „	6·36
3 „ 55 „	11·6	44 „ 19 „	3·33
4 „ 32 „	10·3	45 „ 7 „	3·21
5 „ 44 „	9·15	46 „ 49 „	3·00
6 „ 44 „	8·20		
7 „ 17 „	8·20		

(Der Stromkreis blieb von 7 Stdn. 17 Min. bis 24 Stdn. 37 Min. geöffnet.)

Die Stromstärke fällt zuerst ziemlich stark ab, dann aber immer langsamer und langsamer. Der stetige Gang der angeführten Elektrolyse wurde einmal einige Minuten lang in folgender Weise unterbrochen: um 26 Std. 57 Min. wurde der Stromkreis geöffnet, ohne dass mit dem Rühren aufgehört wurde, und 2 Min. später wieder geschlossen. Die Kolonne I_1 der folgenden Tabelle giebt die Stromstärke an, die nach Schluss des Kreises beobachtet wurde. Um 27 Std. 8 Min. wurde wieder geöffnet, 1 Min. später hörte das Rühren auf, und noch 1 Min. später wurde der Strom wieder geschlossen; die Kolonne I_2 giebt die dann gemessenen Stromstärken. Schliesslich wurde um 47 Std. 0 Min. wieder unterbrochen, 1 Min. später wurde wieder mit Rühren aufgehört und 2 Min. später wurde von neuem geschlossen; die Kolonne I_3 giebt die dann gemessenen Stromstärken. Die Masseinheit der Stromstärke ist die gleiche wie oben (10^{-6} Amp.).

t	I_1	I_2	I_3
15 Sek.	—	—	7·13
20 „	—	12·0	—
25 „	12·0	—	—
30 „	—	7·72	4·34
35 „	10·1	—	—
45 „	—	5·80	—
50 „	9·33	—	—
1 Min.	—	4·75	2·85

Hosted by Google

t	I_1	I_2	I_3
1 Min. 30 Sek.	—	3·80	2·38
1 „ 40 „	7·9	—	—
2 „	—	3·33	2·14
3 „	8·14	2·91	1·84
4 „	7·90	2·67	1·67
5 „	—	—	1·57
6 „	—	2·44	1·52
8 „	—	2·26	—
9 „	—	2·23	1·41

Die bisherigen Beobachtungen finden wohl darin ihren besten Ausdruck, wenn man annimmt, dass der Punkt des scheinbaren falschen Gleichgewichts auf den oben Bezug genommen wurde, durch die fortschreitende Entfernung des gelösten Sauerstoffs herabgedrückt worden ist; so wird das Gebiet der Hysteresis, das ursprünglich von etwa 1·1 bis 1·5 Volt reichte, in kathodischer Richtung erweitert.

Es wurde versucht, mit demselben Apparat und denselben Elektroden die Diffusion des Silbers in Sulfat- und Nitratlösungen zu messen; aber der Silberniederschlag hatte eine so starke Neigung, sich krystallinisch an der Elektrode anzusetzen und scheint auch die Reduktion der gelösten Luft so zu beschleunigen (d. h. das Gebiet der Hysteresis zu verkleinern), dass erst weitere Experimente gemacht werden müssen, ehe man es versuchen kann, diese Frage mit Erfolg zu behandeln.

Ein vorläufiger Versuch mit Eisenalaun in saurer Lösung ergab, dass man nicht annehmen dürfte, dass dies Salz an der einfachen, platinierten Glaselektrode momentan reduziert würde, wenigstens nicht in sehr verdünnten Lösungen. Die Reduktionsgeschwindigkeit scheint vergrössert zu sein, wenn die Elektrode mit einer dünnen Schicht elektrolytisch abgeschiedenen Silbers bedeckt war. Die angelegte E. K. schloss eine Auflösung der Kathode durch rein chemischen Angriff des Ferrisalzes aus.

Diese Versuche führen so unmittelbar zu der Frage nach der Übertragung von Potentialunterschieden an unangreifbaren Elektroden in Oxydations- und Reduktionsketten, dass eine gründlichere Behandlung beabsichtigt ist, und dieser Gegenstand deshalb vorläufig verlassen wird.

Auch mit stark amalgamierten Kupferkathoden sind Versuche ausgeführt worden. Durch die Amalgamierung werden Störungen ausgeschlossen, die beim Silber von der krystallinischen Beschaffenheit des Niederschlages herrühren, und gemäss der Erscheinung der „Überspannung“ kann eine bedeutend höhere E. K. angewendet werden. So war es leicht ausführbar, bis zu mindestens 0·4 Volt über dem Potential des

Hosted by Google

Wasserstoffs bei Atmosphärendruck zu arbeiten, ohne neuen Schwierigkeiten zu begegnen. Unter diesen Bedingungen wurden Versuche mit Kupfersulfat in Schwefelsäure angestellt, und diese stimmten innerhalb einiger Prozente (dem zur Zeit angestrebten Genauigkeitsgrade) mit der Theorie überein.

Man findet nicht selten die Frage erörtert, ob die „Überspannung“ nur als eine Übersättigung der Elektrolytschichten in unmittelbarer Nähe der Elektrode mit dem schon in molekularer Form abgeschiedenen Gase aufzufassen ist, oder als etwas, das mehr mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit verwandt ist[1]). Die Erfahrung zeigt allgemein, dass solche Erscheinungen wie Diffusion, wenn sie als Funktion der Konzentration betrachtet werden, den Sättigungspunkt durchschreiten, ohne dass eine wesentliche Änderung auftritt. Mit anderen Worten: Solche Punkte haben lediglich in den besonderen Problemen heterogener Systeme eine Bedeutung, und solange keine neue Phase auftritt, können sie als nicht existierend aufgefasst werden. Wäre es rein eine Sache der Übersättigung, so würde also die blosse Diffusion des Wasserstoffs von einer Elektrode mit dem obigen Potential einen mehr als billionenmal so starken Strom verursachen, als beobachtet. Thatsächlich zeigt die Zunahme der Stromstärke über dem Betrag von 0·4 Volt praktisch dasselbe Verhältnis, wie es in Tabelle 4 für denselben Betrag unterhalb des Wasserstoffpotentials gefunden wurde.

Man kann einwenden, dass wir nicht ausreichende Data besitzen, um mit Gewissheit den Schluss zu ziehen, dass die Stetigkeit der Funktion Diffusion—Konzentration auch für so ausserordentlich dünne Schichten gilt, wie man sie an der Elektrode vorhanden annehmen kann. Eine solche Erweiterung des Ausdruckes „Übersättigung“ würde denselben jedoch aller experimentellen Bedeutung berauben, und der Ausdruck würde ebenso unbestimmt sein wie das Wort „Überspannung“, das zu erklären war.

Es scheint daher, dass die „Überspannung“ zu betrachten ist als bedingt entweder durch einen sehr geringen Betrag von Diffusion oder durch eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der „Unstetigkeitsflächen“[2]). Es ist in der That wahrscheinlich, dass die Erscheinung am besten aufgefasst werden kann als eine Erweiterung des schon bei

---

[1]) Siehe Caspari, Diese Zeitschr. **30**, 91 (1899), sowie Ostwald, Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 39—40 (1899).

[2]) Dieser Ausdruck ist angewandt in dem von J. W. Gibbs definierten Sinne: siehe Trans. Conn. Acad. **3**, 380 (1877) oder Thermodynamische Studien, deutsch von W. Ostwald, S. 258. Leipzig 1892.

Hosted by Google

den Versuchen mit den Elektroden aus dünnem Platinblech erwähnten Feldes der Hysteresis.

Es wurde anfangs die Hoffnung gehegt, dass bei den flüssigen Amalgamen unter diesen Versuchsbedingungen die elektrolytische Kapazität der Kathode selbst sich als verschwindend klein erweisen würde. Dies war jedoch, wie sich zeigte, nicht der Fall. Hier wie bei den nicht amalgamierten Elektroden schien eine tagelange Elektrolyse nötig zu sein, um die Elektrode in einen einigermassen gleichbleibenden Zustand zu bringen, und wenn dieselbe dann bei offenem Stromkreis sich selbst überlassen wurde, so erhielt sie einen Teil ihrer früheren Kapazität zurück. Je länger sie bei geöffnetem Stromkreis stehen bleibt, eine desto längere Zeit ist erforderlich, um sie in ihren früheren Zustand zurückzubringen, und thatsächlich führt das ganze Verhalten wie vorher stark zu der Annahme von Diffusion und vielleicht chemischer Reaktion innerhalb der Elektrode. Ob dies auf die Entfernung eines im Amalgam schon vorhandenen Stoffes (z. B. Sauerstoff) oder auf die Einführung eines neuen Stoffes (z. B. Wasserstoff) zurückzuführen ist (mag man eine blosse Lösung oder wenigstens teilweise eine bestimmte Verbindung annehmen), kann bis jetzt nicht entschieden werden. Nach Coehn[1]) bildet Wasserstoff lediglich mit Palladium in messbarem Betrage Legierungen, aber es muss berücksichtigt werden, dass bei den kleinen Elektrodenflächen und den anderen von ihm gewählten Versuchsbedingungen viele Erscheinungen, mit denen wir in der gegenwärtigen Untersuchung zu rechnen haben, völlig innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler liegen.

Die experimentelle Untersuchung läuft im ganzen darauf hinaus, zu zeigen, dass die Abscheidung der Metalle selbst an der Elektrode augenblicklich (innerhalb der Beobachtungsgrenzen) stattfindet, und dass bis jetzt noch keine Beobachtungen gemacht worden sind, die der Anwendbarkeit der hier entwickelten Theorie des Reststromes auf denjenigen Teil des Vorganges, der durch die Abscheidung des Metalles bedingt wird, widersprächen. Andererseits ist zugleich offenbar, dass, wo ein hoher Genauigkeitsgrad verlangt wird, die Unterdrückung der sekundären Wirkungen durch die schonerwähnten rein empirischen Methoden so viel Zeit beansprucht, dass, da beabsichtigt ist, das Studium dieser sekundären Erscheinungen als eine Sache für sich aufzunehmen, es am ratsamsten schien, weitere quantitative Messungen der einfachen Diffusion aufzuschieben, bis die übrige Untersuchung weit genug ge-

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 618 (1901).

Hosted by Google

diehen sein wird, um eine gleichzeitige Behandlung beider Probleme aussichtsvoll zu machen.

Die Methode und der Apparat jedoch hat sich als so brauchbar und zweckmässig für ein ausgedehntes Studium dieser Probleme erwiesen, dass beides hier in ziemlich eingehender Weise behandelt worden ist, in der Hoffnung, dass das eingeschlagene Verfahren wenigstens im Prinzip sich für andere Untersuchungen auf demselben oder einem ähnlichen Gebiete anwendbar zeigen werde.

Es ist schon auf die Thatsache aufmerksam gemacht worden, dass die Behandlung des Diffusionsproblems im Elektrolyten, wie sie hier angewandt worden ist, in der gleichen Weise unter Umständen auf Vorgänge in der Elektrode anwendbar ist. Ein praktisches Beispiel eines solchen Falles ist das Folgende:

Über das gut geschliffene Ende eines Glasrohrs von 8 mm Durchmesser wurde ein Stück nasses Pergamentpapier gespannt, umgefaltet und fest angebunden. Nachdem die Bindestelle sorgfältig getrocknet war, wurde sie mit Bienenwachs bestrichen, wobei vor allem darauf geachtet wurde, dass kein Wachs auf die Fläche des so gebildeten Diaphragmas gelangte. Dieses Rohr mit Pergamentboden wurde 2 cm hoch mit sehr verdünntem, reinem Zinkamalgam (etwa $^1/_{200}\,^0/_0$) gefüllt, dann einige Minuten lang evakuiert, um die Luftblasen zu entfernen, die sich zwischen dem Diaphragma und dem Amalgam befanden, und darauf in vertikaler Lage mit dem unteren Ende in ein Becherglas gesenkt, das $^1/_5$-normale Zinkkaliumsulfatlösung enthielt, und in das ausserdem ein amalgamierter Zinkstab eingetaucht war. Die Amalgamsäule und der Zinkstab wurden mit einem Brückendraht verbunden, und so eine beliebige konstante Potentialdifferenz zwischen beiden erhalten; die Stärke des auftretenden Stromes wurde an einem eingeschalteten Ampèremeter gemessen. Es entspricht dies alles der früheren Versuchsanordnung. Indem man das Amalgam anodisch polarisierte und nur einige Zehntel Volt anwandte, blieb die Quecksilberoberfläche am Pergamentpapier praktisch frei von Zink. Diese Oberfläche ist einzig und allein Sitz der Polarisation, wenn man die Kette in ihrer Gesamtheit betrachtet, vorausgesetzt, dass die Konzentration des Zinks im Elektrolyten hinreichend gross ist im Vergleich zu dem im Amalgam. Die Stromstärke misst dann die Zinkmenge, die in der Zeiteinheit durch Diffusion vom Inneren der Amalgamsäule an ihre untere Fläche gebracht wird. In diesem Fall kann ein Potentialabfall im Elektrolyten keinen Einfluss auf die Diffusion ausüben, die allein die Stromstärke bestimmt. Ob ein solcher Potentialabfall im Amalgam selbst die Diffusion des

Zinks beeinflussen würde, ist an sich zwar eine interessante Frage, aber bei der gegenwärtigen Betrachtung ist der Potentialabfall so klein, wenigstens soweit er vom Ohmschen Widerstand abhängt, dass er kaum einen messbaren Einfluss wird ausüben können. Man darf deshalb eine verhältnismässig viel grössere Konzentration des aktiven Stoffes, hier des Zinks, anwenden, wie in den bisherigen Versuchen, und die störenden Einflüsse der gelösten Luft u. s. w. werden entsprechend kleiner. Ferner scheinen Quecksilberelektroden die Eigenschaft zu besitzen, Gasreaktionen zu hemmen, was ebenfalls für diese Messungen von Vorteil ist.

Die folgende Tabelle giebt den zeitlichen Verlauf einiger Elektrolysen wieder; bei drei von ihnen wurde eine Potentialdifferenz von 0·8 Volt angewandt, bei einer vierten eine von 0·4 Volt. Es wurde bei einer Zimmertemperatur von 20·8° gearbeitet, ohne besondere Vorsichtsmassregeln gegen mechanische und thermische Störungen. Alle vier wurden mit derselben Amalgammenge ausgeführt, indem einfach nach jedem Versuch das Amalgam ordentlich durchgerührt wurde. In der Tabelle ist die Zeit in Minuten nach Schluss des Stromkreises, der Reststrom I in Skalenteilen des Ampèremeters (ein Teilstrich gleich $1{\cdot}6 . 10^{-5}$ Ampère), und die Grösse $I\sqrt{t}$, die ja konstant sein soll, angegeben.

Tabelle 4.

Zeit in Minuten	0·8 Volt						0·4 Volt	
	I	$I.\sqrt{t}$	I	$I.\sqrt{t}$	I	$I.\sqrt{t}$	I	$I.\sqrt{t}$
$^1/_4$	156	78	140	70	130	65	122	61
$^1/_2$	100		86		81		74	
$^3/_4$	—		67		61		56	
1	64	64	56	56	51	51	47	47
$1^1/_2$	50		44·4		40·4		36·4	
2	42·2	59·7	37·6	53·2	34·3	48·5	30·9	43·7
3	33·4		30·0		27·4		24·7	
4	28·7	57·4	25·5	51·0	23·5	47·0	20·9	41·8
5	25·5		22·8		20·8		18·5	
6	23·1		20·9		19·1		16·9	
7	21·3		19·2		17·5		15·5	
8	20·0		18·1		16·4		14·4	
9	18·9	56·7	17·0	51·0	15·6	46·8	13·7	41·1
$12^1/_4$	—		—		13·5	47.3	11·7	41·0
13	16·2		—		—		—	
16	14·1	56·4	—		11·9	47·6	10·1	40·4
21	—		11·4		—		—	
25	11·3	56·5	10·4	52·0	—		—	
$31^1/_4$	—		9·2	51·4	—		—	
36	9·2	55·2	8·5	51·0	—		—	

Hosted by Google

Die Abnahme der Konstanten von Experiment zu Experiment muss man natürlich der Abnahme der Anfangskonzentration c_0 zuschreiben, da das durch Elektrolyse entfernte Zink neben der im Amalgam vorhandenen Menge wohl in Betracht kommt. Ein Teil der vorhandenen Abweichungen lässt sich darauf zurückführen, dass das Amalgam zwischen die Falten des Pergamentpapiers, dort wo es am Rohr angebunden war, eingedrungen war. Man kann aus der Tabelle noch ersehen, dass eine Änderung der E. K. um etwa 100 % keine wesentliche Änderung der Konstanten hervorruft, wie es ja von der Theorie verlangt wird.

Wurde das Rohr mit reinem Quecksilber statt mit Amalgam gefüllt und eine Potentialdifferenz von 0·4 Volt angewandt, so wurde das Ampèremeter ein oder zwei Teilstriche in umgekehrter Richtung abgelenkt und kehrte in fünf Sekunden zum Nullpunkt zurück innerhalb der Grenzen der Ablesungsfehler; bei 0·8 Volt wurde bei Stromschluss überhaupt keine Ablenkung bemerkt. Diese Methode scheint gut zur Messung der Diffusionskonstanten der meisten elektropositiven Metalle in Quecksilber geeignet zu sein, und eine entsprechende Anordnung dürfte vielleicht auch Resultate bei festen Legierungen geben. Diese Versuche würden einigermassen in derselben Beziehung zu der Arbeit von Th. Des Coudres: „Der zeitliche Verlauf der Selbstpolarisation in geschlossenen Amalgamkonzentrationselementen“[1]) stehen, wie die Diffusionsversuche im Elektrolyten zu der Arbeit von Weber.

VI. Der stationäre Zustand unter Vernachlässigung des Potentialgefälles innerhalb der Lösungen.

Man kann sich jetzt dem Problem des stationären Zustandes zuwenden, der, wie schon vorher erwähnt wurde, von Salomon behandelt worden ist. Dieser Fall wird in Fig. 1 durch eine zwischen c_1 und c_2 liegende Gerade dargestellt, die streng genommen erst im Grenzfall (nach unendlicher Zeit) erreicht wird; aber bei einer genügenden Zahl von gegebenen Bedingungen lässt sich mit Sicherheit schliessen, wieweit man sich dem Grenzfall nähert.

Auch hier erweist sich Stefans Arbeit[2]) als von grossem Vorteil. Es sei ein endlicher Cylinder von der Länge L mit einer Lösung von anfänglich gleicher Konzentration c_0 gefüllt, und zwar sei die Diffusionskonstante des gelösten Stoffs k; hält man jetzt an dem einen Ende

[1]) Wied. Ann. **52**, 191—204 (1894).

[2]) Wiener Sitzungsber. **77**, 371—409.

des Cylinders die Konzentration c_0, an dem anderen Ende von der Zeit $t = 0$ an die Konzentration c_1, konstant, so beträgt die Gesamtmenge gelöster Substanz A, die zu irgend einer Zeit durch den Querschnitt des Cylinders wandert:

$$A = \frac{2(c_0 - c_1)L}{\pi^2}\left(\frac{\pi^2}{6} + \frac{z}{2} - e^{-z} - \frac{e^{-4z}}{4} - \frac{e^{-9z}}{9} \cdots\cdots\right). \quad (17)$$

Hier ist π das Verhältnis des Kreisumfangs zum Durchmesser und $z = \frac{\pi^2 kt}{L^2}$ wie in Tabelle 2. $\frac{dA}{dt}$ ist offenbar das, was in (4) S_0 genannt wurde; differentiert man (17) nach t, so erhält man:

$$\frac{dA}{dt} = (c_0 - c_1)\frac{k}{L}(1 + 2e^{-z} + 2e^{-4z} + 2e^{-9z} \cdots). \quad (18)$$

Hier wird für $t = \infty$ die Klammer gleich 1, und der Ausdruck stellt den stationären Zustand dar. Ersetzt man in (4) S_0 durch $\frac{dA}{dt}$, so ergiebt sich:

$$I = nFk\frac{q}{L}(c_0 - c_1)(1 + 2e^{-z} + 2e^{-4z} + 2e^{-9z} \cdots). \quad (19)$$

Die folgende Tabelle giebt eine Anzahl Werte für die besonderen Ausdrücke in z für verschiedene Werte desselben.

Tabelle 5.

z	$2e^{-z}$	$2e^{-4z}$	$2e^{-9z}$
1·0	0·73576	0·03663	0·00025
1·1	0·64574	0·02456	0·00010
1·2	0·60240	0·01646	0·00002
1·3	0·54506	0·01103	0·00001
1·4	0·49320	0·00740	
1·5	0·44626	0·00496	
1·6	0·40380	0·00332	
1·7	0·36536	0·00223	
1·8	0·33060	0·00149	
1·9	0·29914	0·00100	
2·0	0·27067	0·00067	
2·5	0·16417	0·00009	
3·0	0·09958	0·00001	
3·5	0·06040		
4·0	0·03663		
5	0·01349		
6	0·00496		
7	0·00182		
8	0·00067		
9	0·00025		
0	0·00009		

Vergleicht man dies mit Tabelle 2, so sieht man folgendes: Dadurch, dass man Gleichung (15) für z-Werte bis 1·6 verwandte, und Glei-

Hosted by Google

chung (19) von hier ab mit dem ersten Exponentialausdruck abbrach, ist der ganze Diffusionsverlauf mit einem maximalen Fehler von $^1/_4\,^0/_0$ behaftet; zieht man noch den zweiten Exponentialausdruck der Gleichung (19) für den Bereich einer halben Einheit beiderseits von $z = 1{\cdot}6$ in Betracht, so sinkt der Fehler noch um einige Dezimalstellen. Ferner ist klar, dass für $z > 7$ der stationäre Zustand bis auf $0{\cdot}2\,^0/_0$ erreicht ist. Bei den meisten gutleitenden Elektrolyten ist (wo man K in Tagen und cm ausdrückt, im Mittel $= 1$ setzen kann), die zur praktischen Erreichung des stationären Zustandes für eine Flüssigkeitssäule von 1 cm nötige Zeit $t = {}^2/_3$ Tage, für eine von $^1/_2$ cm ist $t = 4$ Stunden und für eine von 1 mm ist t kleiner als 10 Minuten.

Auf diesen stationären Zustand bei zwei polarisierbaren Elektroden bezieht sich die Arbeit von Salomon[1]). Seine Gleichung (für einwertige Ionen) lautet in den gleichen Zeichen ausgedrückt, wie sie in dieser Arbeit gebraucht werden:

$$I = URTF\frac{q}{L}\cdot c_0\left(\frac{e^{\frac{FE}{RT}}-1}{e^{\frac{FE}{RT}}+1}\right), \tag{20}$$

was mit der obigen Entwickelung durchaus übereinstimmt.

In seiner ersten Arbeit fand Salomon den Wert von $URTF$ für Silber $= 21{\cdot}67$ (nur für diesen Fall bestimmte er absolute Werte), und es ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten von I. In seiner zweiten Arbeit, die auf einen Brief von Jahn sich bezog, stellte er dann fest, dass der erste Wert falsch sei wegen eines Rechenfehlers, und gab als richtige Zahl 1·38 an. Die berechneten und beobachteten Werte stimmen jetzt nicht überein, sondern die letzteren werden $15\,^1/_2$ mal zu gross. Eine Wiederholung einiger Messungen bestätigte nur die ersten Werte, und Salomon sieht sich ausser stande, diesen Mangel an Übereinstimmung zu erklären.

Die zweite Arbeit enthält auch eine etwas andere von Jahn gegegebene Ableitung der Formel, die aber zu keinem anderen Resultate führte[2]).

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 55—80 (1897); **25**, 365—371 (1898).

[2]) Es sei beiläufig bemerkt, dass die in Jahns Entwickelung des Logarithmus weggelassenen Ausdrücke in ihrer physikalischen Bedeutung klarer hervortreten, und das Ganze gleichzeitig eine nennenswerte Vereinfachung erfährt, wenn man von vornherein die Bedingung $\frac{d\varphi}{dx} = 0$ einführt; denn das Weglassen genannter Ausdrücke bedeutet praktisch nichts anderes. Führt man dies in Jahns erste Glei-

Hosted by Google

Salomon giebt nun als Kennzeichen dafür, dass der Grenzfall erreicht war, an, dass das Galvanometer 5 Minuten lang konstant blieb. Innerhalb welcher Grenzen diese Konstanz sich erhielt, und wie lange nach Schluss des Stromkreises sie sich einstellte, wird nirgends erwähnt. Ferner wurde in allen Versuchen ausser den beiden ersten (Silbernitrat in Kaliumnitrat) die cylindrische Form der Diffusionssäule aufgegeben und der Wert $\frac{q}{L}$ durch Messung der Widerstandskapazität des Gefässes ohne Rücksicht auf seine Gestalt bestimmt. Bei dem stationären Zustand genügt dies allerdings zur Definition des Systems, aber für $I = f(t)$ muss man die Werte von L und q gesondert kennen. Es sollen deshalb bloss die beiden ersten Versuche Berücksichtigung finden.

Je kürzer die Diffusionssäule ist, um so rascher wird der stationäre Zustand erreicht; und bei einem cylindrischen Gefäss sind Querschnitt und Anfangskonzentration ohne Einfluss auf die Geschwindigkeit, mit der dieser Zustand erreicht wird, weil beide Grössen nicht in z eingehen.

Die kürzeste cylindrische Säule, die von Salomon verwandt wurde, war 5 mm lang. Ich stellte nun folgende Versuche an, um empirisch festzustellen, wie rasch unter diesen Bedingungen der stationäre Zustand annähernd erreicht wird; ein Glasrohr von 16 mm Durchmesser und 5·5 mm Länge, an beiden Enden glatt geschliffen, wurde mit einer Lösung gefüllt, welche bestand aus etwa $^1/_{100}$-norm. Zinksulfatlösung in nahezu gesättigter Kaliumsulfatlösung plus Kaliumhydroxyd in genügendem Überschuss, um den zuerst auftretenden Niederschlag von Zinkhydroxyd zu lösen.

Die Enden wurden mit flachen, gut amalgamierten Zinkplatten verschlossen, und das Ganze mit geschmolzenem Paraffin bestrichen, bis es ganz davon eingeschlossen war. Diese Kette wurde so aufgestellt, dass die Elektroden horizontal lagen, und zwar war die untere die Anode; der Stromkreis enthielt ein empfindliches Weston-Zeigerampèremeter. Die angewandte E. K. betrug 0·15 Volt.

Die folgende Tabelle giebt für die Zeit t nach Schluss des Stromkreises die beobachteten Werte der Stromstärke nach den Ausschlägen des Messinstrumentes (ein Teilstrich entspricht $1{\cdot}6.10^{-5}$ Ampère) und auch den nach Gleichung (15) theoretisch berechneten Wert von I an.

---

chung ein, so lässt sie sich sofort integrieren und ergiebt $c = aIx + C$; setzt man diesen Wert in die Gleichung $c_0 = \frac{1}{l}\int_{x=0}^{x=l} c\,dx$ ein, so erhält man durch Integration Jahns Gleichung (III).

Der Wert der Konstanten $nFq(c_0 - c_1)\sqrt{\frac{k}{\pi}}$ wurde aus der am Ende der ersten Minute angestellten Messung berechnet.

Tabelle 6.

t	$I_{beob.}$	$I_{ber.}$	t	$I_{beob.}$	$I_{ber.}$
10 Sek.	90	74·9	3 Min.	18·4	19·1
30 „	43·3	44·3	4 „	16·0	15·7
40 „	38·3	38·3	6 „	12·8	12·9
50 „	34·3	34·3	12 „	9·3	9·0
[1 Min.	31·3	31·3]	1 Stde. 6 „	4·3	3·85
1 „ 30 „	26·1	25·9	2 Stdn. 0 „	3·0	2·86
2 „	22·3	22·4	2 „ 13 „	3·1	2·71
2 „ 30 „	20·3	19·8			

Nach zwei Stunden wurden die Messungen mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer nach d'Arsonval ausgeführt, das ebenfalls im Stromkreis sich befand, mit folgendem Resultat:

t	$I_{beob.}$	t	$I_{beob.}$
2 Stdn. 13 Min.	160 Teilstriche	3 Stdn. 19 Min.	170 Teilstriche
2 „ 30 „	164 „	3 „ 49 „	174 „

Nach 2 Stunden ist also der stationäre Zustand praktisch erreicht, was mit den im Anschluss an Tabelle 5 gegebenen Überlegungen gut übereinstimmt. Das stetige Ansteigen, das dann eintritt, wird man sekundären Einflüssen zuschreiben müssen, etwa einer chemischen (irreversiblen) Auflösung der Elektroden.

Fig. 7 giebt eine graphische Darstellung der oben im Laufe der 12 ersten Minuten gemachten Beobachtungen; die punktierte Linie stellt den Grenzwert dar, der zu 2·7 angenommen ist, d. h. es wird also 0·3 abgerechnet und den sekundären Einflüssen während der beiden ersten Stunden zugeschrieben. Hieraus lässt sich nun U (oder richtiger V, da man es mit dem negativen Zinkation zu thun hat) berechnen; es ergiebt sich in grober Annäherung als etwa 0·43 mal so gross wie das U des Silberions, d. h. so gross wie das V des Acetations in ziemlich konzentrierten Lösungen; diese Grösse würde sich etwa erwarten lassen.

In diesem Zusammenhange sei angeführt, dass, wenn Zinkhydroxyd in Lösung zum grösseren Teile sich in kolloidalem Zustande befände, wie Hantzsch[1]), sowie Fischer und Hertz[2]) annehmen, ein viel ge-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **30,** 289 (1902).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **31,** 352—58 und 454—457 (1902).

Hosted by Google

ringerer Betrag von Diffusion (entsprechend anderen Kolloiden) zu erwarten wäre. Der Widerspruch lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass in dieser Untersuchung ein grösserer Überschuss von Alkali und Alkalisulfat angewandt wurde, der das Gleichgewicht zwischen kolloidalem Zinkhydroxyd und Zinkat (oder einem anderen komplexen Ion) viel weiter nach der Seite des letzteren verschiebt, als es in den Lösungen der Fall war, die von den genannten Forschern untersucht worden sind.

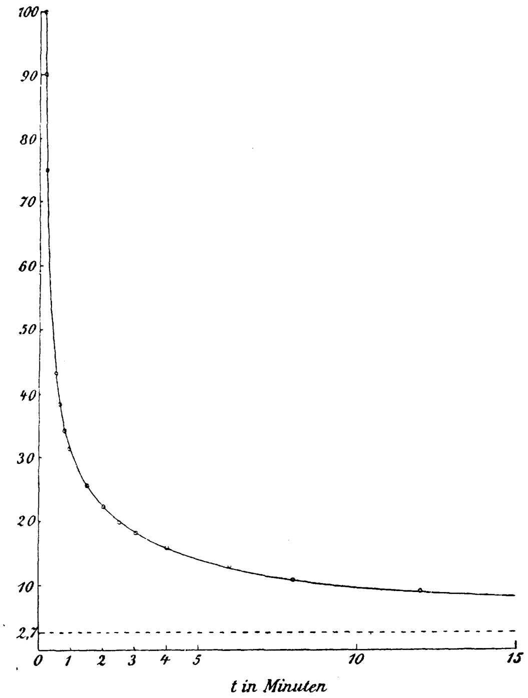


Fig. 7.

Die einfache (nicht kolloidale) Lösung von undissociiertem Zinkhydroxyd als solchem würde auch alle Beobachtungen, mit Ausnahme derer von Fischer und Hertz über die Abscheidung eines Niederschlages während der Dialyse, erklären. Da diese letztere gegen reines Wasser stattfand, so erhebt sich die Frage, ob nicht die blosse Verdünnung des Alkalis für die Fällung verantwortlich zu machen ist, eine Annahme, für welche auch die Löslichkeitsbestimmungen von Rubenbauer [1]) sprechen könnten.

Eine Betrachtung der Kurve zeigt ferner, dass nach 12 Minuten die Stromstärke dreimal so gross ist wie im Grenzfall; wollte man versuchen, Salomons zu grossen Wert auf Grund dieser Beobachtungen zu erklären, so müsste man, selbst wenn man die grössere Wanderungsgeschwindigkeit des Silberions unberücksichtigt lässt, annehmen, dass er seine Ablesung $^1/_2$ Minute nach Schluss des Stromkreises gemacht hat. (Dann ist die Stromstärke etwa 15 mal so gross als die im Grenzfall.) Bei seiner 1 cm langen Säule müsste er nach zwei Minuten, bei der 2 cm langen nach 8 Minuten u. s. w. abgelesen haben.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 331—337 (1902).

Hosted by Google

Ähnliche Versuche wurden mit einer Säule von 1·5 mm Länge angestellt; hier wurde der stationäre Zustand praktisch in 10 Minuten erreicht. Wurde hier die Röhre umgedreht (so dass die Kathode unten, die Anode oben war), so war der Grenzwert der Stromstärke 3—4 mal so gross als vorher und weit weniger konstant. Dies muss man offenbar den durch die Schwere erzeugten Flüssigkeitsströmungen zuschreiben. Wurde die Konzentration des Zinksalzes auf $^1/_{1000}$-normal erniedrigt, so betrug der Einfluss des Umdrehens etwa 5—10 % des Gesamtstromes, war aber stets deutlich zu bemerken.

Bei $^1/_{1000}$-norm. Lösungen erreicht die Wirkung der gelösten Luft etwa die gleiche Grössenordnung wie die des Metallsalzes; man durfte also bloss eine qualitative Übereinstimmung der beobachteten Werte mit den nach der Formel berechneten erwarten; diese wurde aber auch erzielt.

Dieselben Versuche wurden mit Silberelektroden bei $^1/_{100}$- und $^1/_{1000}$-norm. Silbernitratlösung in normaler Kaliumnitratlösung wiederholt; die Ergebnisse waren durchaus entsprechende, wenn man von der Richtung der Zeitkurve nach dem Erreichen des Minimalwertes der Stromstärke absieht; beim Silber fiel sie langsam ab, während sie beim Zink anstieg. Was die Ursache dieses Verhaltens ist, ersieht man aus Folgendem: einer Kette mit Silberelektroden wurde nach mehrstündiger Elektrolyse etwas von der Lösung entnommen und die Silberkonzentration mit der ursprünglichen verglichen, indem man zu dem gleichen Volum einige Tropfen Salzsäure gab und die auftretende Opalescenz verglich. Die elektrolysierte Lösung war deutlich weniger konzentriert als die ursprüngliche; gewöhnlich war auch die Anode etwas geschwärzt; lauter Thatsachen, die mit dem Verhalten der Silbernitratlösungen im Silbervoltameter übereinstimmen. Bei einer schwach sauren Lösung eines Zinksalzes zeigte dagegen die Stromstärke eine noch grössere Tendenz, im Laufe der Zeit anzusteigen, als in alkalischer Lösung.

Diese Versuche geben also durchweg eine Übereinstimmung mit den nach der Gleichung berechneten Werten von 5 bis 50 %; mehr konnte bei der groben Ausführung der Experimente und der Grösse der bekannten Fehlerquellen nicht erwartet werden, und sie entsprachen durchaus dem zunächst vorliegenden qualitativen Zweck.

Jedenfalls geben sie keine Erklärung für den Mangel an Übereinstimmung der Salomonschen Werte. Man könnte zuerst glauben, dass diese deshalb zu hoch ausfielen, weil der Überschuss an indifferentem Elektrolyten nicht hinreichend gross war. Salomon giebt die Konzentration in seinen Arbeiten nicht an; aber die folgende Überlegung zeigt wohl, dass diese Erklärung nicht Stich hält.

Hosted by Google

In einem einzigen Elektrolyten hat man, nachdem der stationäre Zustand erreicht ist, folgende zwei Gleichungen der Form (2) bezüglich des Kations und des Anions:

$$URT\frac{dc}{dx} - U\zeta Fc\frac{d\varphi}{dx} = S, \tag{21}$$

$$VRT\frac{dc}{dx} - V\zeta' Fc\frac{d\varphi}{dx} = 0, \tag{22}$$

wo ζ' einen negativen Wert hat.

Eliminiert man mittels (22) $\frac{d\varphi}{dx}$ aus (21), so ergiebt sich:

$$\left(1 - \frac{\zeta}{\zeta'}\right) URT\frac{dc}{dx} = S. \tag{23}$$

Darf man in (1) E_1 (die E. K., welche ihren Ursprung an der Berührungsfläche zweier Elektrolytschichten verschiedener Konzentrationen hat) vernachlässigen, so wird $\frac{d\varphi}{dx}$ gleich dem Produkt aus Stromstärke und spezifischem Widerstand sein; für diese verdünnten Lösungen kann letzterer der Konzentration proportional gesetzt werden; folglich ist $c\frac{d\varphi}{dx}$ unabhängig von der Konzentration. Im stationären Zustand werden also die zweiten Ausdrücke der Gleichungen (21) und (22) konstant bezüglich x, folglich ist es auch $\frac{dc}{dx}\cdot$ Mit anderen Worten: in diesem Fall muss ebenso wie bei der Anwesenheit eines indifferenten Elektrolyten der Konzentrationsabfall von dem einer Elektrode der Kette zur anderen linear sein.

Vergleicht man (23) mit (2) für den Fall, dass $\frac{d\varphi}{dx} = 0$ ist, so stellt der Faktor $\left(1 - \frac{\zeta}{\zeta'}\right)$ das Verhältnis der Stromstärken beider Fälle dar. Für Silbernitratlösungen würde also die Abwesenheit von Salpeter nur die Stromstärke verdoppeln.

Es sind hier bloss die beiden Grenzfälle hinsichtlich des Verhältnisses des aktiven zum indifferenten Elektrolyten betrachtet worden. Die Betrachtung des allgemeinen Falls einer mittleren Mischung würde zu weit ab führen, aber man darf aus dem allgemeinen Verhalten schliessen, dass für mittlere Werte des Verhältnisses auch die Stromstärke mittlere Werte annehmen wird.

Die grösste Schwierigkeit bei der genauen experimentellen Behandlung dieses Problems des stationären Zustandes liegt offenbar darin, dass Änderungen in der Gesamtmenge des aktiven Elektrolyten in der Lösung verhindert werden müssen. Diese Änderungen haben meistens

Hosted by Google

ihren Grund in sekundären Vorgängen an der Anode, wo die Bedingungen — wenigstens für E.K. über 0·1 Volt — weniger scharf definiert sind als an der Kathode.

Zwei Wege giebt es nun, um diese experimentelle Frage anzugreifen: man wählt entweder Anoden von grösserer Konstanz, oder man entfernt die Anode ganz aus der Diffusionssäule und hält die Konzentration an diesem Ende auf andere Weise konstant.

Will man den ersten Weg einschlagen, so kann man eine unpolarisierbare Anode wie Quecksilber, Merkurosulfat in verdünnter Schwefelsäure nehmen. In diesem Fall muss (20) etwas modifiziert werden, da $(c_0 - c_1)$ durch (7) nicht durch (6) gegeben ist, und $c_0 = c_2$ die Löslichkeit des Merkurosulfats in der betreffenden Säure ist. Wenn in einer solchen Kette die Menge des an der Anode aufgelösten Metalls nicht streng gleich der an der Kathode niedergeschlagenen Menge ist, so wird sich festes Salz entweder lösen oder aus der Lösung sich niederschlagen, um die Sättigung an der Anode aufrecht zu erhalten. Ein weiterer Vorteil einer solchen Anordnung liegt in Folgendem: der gelöste Sauerstoff wird allmählich an der Kathode reduziert, und eine entsprechende Menge des aktiven Elektrolyten scheidet sich an der Anode in fester Form ab. So wird die Zelle automatisch von dem störenden Einfluss der gelösten Luft und anderer Verunreinigungen befreit.

Andererseits würden solche Verunreinigungen wie Eisensalze unter bestimmten Umständen nicht entfernt werden, denn sie würden wohl andauernd an der Kathode zur niederen Oxydationsstufe reduziert, an der Anode zur höheren oxydiert werden. Dies würde dann stattfinden, wenn das Potential beider Elektroden innerhalb jenes Teils der Kurve für die betreffende Verunreinigung (s. Fig. 3) fällt, wo die Ordinate von experimentell festzustellender Grösse ist.

Diese Methode beschränkt sich natürlich auf schwer lösliche Stoffe, und es giebt nur eine Konzentration für jede Lösung und jede Temperatur. Ferner sind diese schwer löslichen Stoffe häufig gerade diejenigen, welche gewöhnlich sich am langsamsten mit der Lösung ins Gleichgewicht setzen.

Es soll nur ein praktisches Beispiel einer solchen Kette hier angeführt werden, und zwar empfiehlt sich die schon erwähnte Anordnung Merkurosulfat in normaler Schwefelsäurelösung ausserordentlich. Eine Krystallisierschale von etwa 4 cm Durchmesser wurde teilweise mit Quecksilber und der schon mit dem Salz gesättigten Säure, die etwas festes Salz suspendiert enthielt, gefüllt. Eine Blattplatinelektrode wurde

mit Paraffin und Bienenwachs auf das eine Ende eines glatt geschliffenen Glasrohres von 16 mm innerem Durchmesser und 5·5 mm Länge aufgekittet. Dieses Rohr füllte man mit dem Elektrolyten und liess es in der Schale niedersinken, bis das offene Ende gerade quer auf dem Quecksilber ruhte, das mit einer gleichförmigen Schicht von Merkurosulfat bedeckt war. Es wurde dann so viel Lösung aus der Krystallisierschale entfernt, bis das obere Ende des Glasrohres gerade aus der Oberfläche herausragte. Nachdem die anhaftende Flüssigkeit mit Watte abgewischt war, wurde vorsichtig geschmolzenes Paraffin auf die Lösung gegossen, bis das Rohr und die Elektrode völlig bedeckt waren; eine leitende Verbindung mit dem Quecksilber war natürlich vorher angebracht worden. Das Paraffin verwehrte sowohl der Luft den Zutritt, wie es auch alle Teile fest in ihrer Stellung hielt.

Das Ganze wurde drei Tage lang in einem Kellerraum sich selbst überlassen. Dann wurde mit dem Platin als Kathode eine E. K. von 0·3 Volt 12 Stunden lang angewandt, um festes Merkurosulfat, das sich etwa an die innere Wand des Glasrohres abgesetzt hatte, zu entfernen. Drei Tage lang blieb es dann wieder ungeschlossen stehen; darauf wurde nachmittags 6 Uhr wieder eine E. K. von 0·3 Volt angewandt, und zwar waren das Galvanometer und die Nebenschlüsse, die schon beschrieben worden sind, in dem Stromkreis eingeschlossen.

Am folgenden Morgen wurden folgende Ablesungen gemacht, wobei einem Teilstrich $5{\cdot}96.10^{-7}$ Amp. entsprechen.

t	I (abgelesene Teilstriche)	Nullpunkt des Galvanometers
8 Uhr 30 Min.	105·0	0·0
8 „ 45 „	105·5	
9 „ 15 „	105·0	+ 0·2
10 „ 5 „	105·0	

Nachdem die E. K. um 10 Uhr 7 Min. auf 0·4 Volt erhöht war, wurde abgelesen:

10 Uhr 7·5 Min.	145	
10 „ 10 „	127	
10 „ 21 „	116·1	
10 „ 40 „	112·0	+ 0·8
11 „ 0 „	110·9	
11 „ 34 „	108·9	— 0·2

Diese E. K. wurde zwei Tage lang angewandt, und es wurden dann folgende Ablesungen gemacht:

8 Uhr 26 Min.	116·5	+ 7·2
9 „ 50 „	116·5	6·9

Hosted by Google

t	I (abgelesene Teilstriche)	Nullpunkt des Galvanometers
10 Uhr 30 Min.	116·0	+ 6·9
10 „ 55 „	116·0	

Um 10 Uhr 56 Min. wurde die E. K. auf 0·3 Volt verkleinert; die Stromstärke sank in 5 Sekunden auf ein Minimum, indem nur 65 Teilstriche abgelesen wurden, und stieg dann stetig.

10 Uhr 56·5 Min.	102	
10 „ 57 „	106	
10 „ 58 „	108	
11 „ 0 „	108·9	+ 6·9
11 „ 4 „	109·1	
11 „ 36 „	111·0	+ 7·0
11 „ 45 „	111·0	
12 „ 7 „	111·0	+ 6·8

Die Konstanz der Stromstärke und ihre Unabhängigkeit von der angewandten E. K., die von der Theorie verlangt wird, ist hier annähernd erreicht. Die kleine Abhängigkeit von der E. K., die noch bemerkbar ist, hat vermutlich darin ihren Grund, dass das Gleichgewicht zwischen den Elektroden und der Lösung sich sehr langsam einstellt, weil Spuren von Luft noch nicht entfernt worden sind. Jedenfalls genügt es zu zeigen, dass die grossen Änderungen der Stromstärke bei elektromotorischen Kräften von über 0·15 bis 0·2 Volt, — Salomon hat oft solche von 50 % bei wenigen Hundertstel Volt beobachtet — nicht irgend einem wesentlichen Fehler der Methode zuzuschreiben sind.

Die Löslichkeit des Merkurosulfats in normaler Schwefelsäure bei der Versuchstemperatur von 15·5° wurde dadurch bestimmt, dass eine Flasche mit dieser Säure, einem grossen Überschuss gut ausgewaschenen Merkurosulfats und etwas reinem Quecksilber gefüllt wurde; der Stöpsel war mit Bienenwachs gut eingekittet, die Flasche wurde an dem Rad E der Fig. 6 befestigt und etwa drei Tage lang in demselben Kellerraum, in dem die Versuche ausgeführt worden waren, geschüttelt. Durch Elektrolyse wurde in 100 ccm der abfiltrierten Lösung 0·0351 g metallisches Quecksilber gefunden. Eine zweite Bestimmung, bei der nicht so gut geschüttelt worden war, gab etwa $1\frac{1}{2}$ mg weniger; d. h. die gesättigte Lösung können wir als 0·00175 normal annehmen.

Der Wert U ist für Quecksilber nicht bestimmt worden; aber für die äquivalente Konzentration des Silbersalzes wäre die Stromstärke nach (20), wenn man der Klammer den Wert eins giebt, gleich $8{\cdot}6 . 10^{-6}$ Ampère. Nimmt man 106 als Mittelwert der Ausschläge in obigem

Versuch, so wäre die Stromstärke hier gleich $6{\cdot}3.10^{-6}$ Ampère, d. h. Quecksilber würde etwa $^3/_4$mal so schnell diffundieren als Silber.

Bei der bekannten Eigenschaft des Quecksilbers, in solchen Lösungen, wie den hier angewandten, Komplexe zu bilden, ist es ziemlich wertlos bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse auf die einzelnen Wanderungsgeschwindigkeiten zu schliessen. Was die hier gegebenen absoluten Werte betrifft, so soll auf sie deshalb kein Gewicht gelegt werden; die Versuche sind bloss angeführt, um ein Beispiel für diese Art eines stationären Zustandes zu geben.

Gewisse Gesichtspunkte betreffs der Beziehung zwischen Diffusion und elektrolytischer Reaktionsgeschwindigkeit sind bereits erörtert worden, und es mag am Platze sein, hier kurz auszuführen, wie leicht beides verwechselt werden kann.

So fand Siegrist[1]) bei der Elektrolyse von verdünnter Kupfersulfatlösung mit grossem Überschuss von Schwefelsäure, dass die Menge des Kupferniederschlags proportional war der Konzentration des noch in Lösung befindlichen Kupfers, und schloss daraus, dass die elektrochemische Reaktion „monomolekular" sein müsse. Die Gefahr, welche die direkte Anwendung der für homogene Systeme entwickelten Begriffe und Methoden, ohne weitere theoretische Betrachtungen auf die Behandlung heterogener Systeme in sich schliesst, ist einleuchtend, aber der wahrscheinliche Sinn von Siegrists „Reaktionskonstante" ist unschwer zu finden.

Sogar in einer gut und gründlich gerührten Flüssigkeit wird die mit der Elektrode in Berührung befindliche Schicht eine messbare Zeit für ihre völlige Erneuerung beanspruchen. Aus Tabelle 5 ersehen wir, dass es für den von Siegrist untersuchten Elektrolyten bei einer anfänglich homogenen 0·01 mm dicken Schicht nur einer Zeit von etwa 0·2 Sekunde bedarf, um den stationären Zustand betreffs der Diffusion innerhalb der Beobachtungsgrenzen zu erreichen.

Obgleich auf der in Frage stehenden Elektrode keine endliche Schicht thatsächlich in Ruhe ist, so können wir doch in erster Annäherung die langsamer bewegten Schichten in unmittelbarer Nachbarschaft der festen Elektrode äquivalent einer in Ruhe befindlichen Schicht ansehen, an deren äusserer Fläche die Konzentration der Hauptmasse der Lösung konstant gehalten wird, während an der Elektrode selbst die Konzentration Null herrscht. Für konstante Dimensionen dieser Schicht und konstante Temperatur ist dann der Betrag von Kupfer, der

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26,** 273—321 (1901).

Hosted by Google

in der Zeiteinheit hindurch diffundiert, der Konzentration der Hauptmenge der Lösung proportional, soweit das Ficksche Gesetz für die Substanz gilt. Siegrists Reaktionskonstante (0·4343 K_1) ist wahrscheinlich in Wirklichkeit eine Diffusionskonstante, multipliziert mit der Elektrodenfläche und dividiert durch die Dicke dieser „äquivalenten Schicht", die wir an der Elektrode in Ruhe befindlich vorausgesetzt haben. Die absolute Diffusionskonstante würden wir erhalten, wenn Zeit und Volum in passenden Einheiten ausgedrückt würden; oder wir können umgekehrt aus dem bekannten Betrage der letzteren die Dicke der „äquivalenten Schicht" berechnen.

Siegrists Konstanten schwanken mehr oder weniger, je nach den Versuchsbedingungen, führen aber im ganzen zu einer Dicke von etwa 10^{-3} cm. Es ist dies bei dem raschen Rühren kein unwahrscheinlicher Wert.

Der Temperaturkoëffizient für die Diffusion der meisten Elektrolyte ist gegen 2%, stimmt also mit dem von Siegrist beobachteten Wert gut überein. Die geringe Zunahme der Konstante mit wachsender Stromstärke ist wahrscheinlich auf die gründlichere Durchrührung infolge des in Freiheit gesetzten Wasserstoffs zurückzuführen d. h. infolgedessen nimmt die Dicke der „äquivalenten Schicht" ab.

In zahlreichen Arbeiten über die Reduktion organischer Verbindungen, z. B. von Haber und Schmidt[1]), Goldschmidt[2]) und Tafel und Schmitz[3]) ist es wahrscheinlich, dass ausser der gewöhnlichen Diffusion noch etwas anderes innerhalb der Lösung einen wichtigen Faktor bei der Reduktionsgeschwindigkeit bildet. Sogar hier jedoch kann leicht der grössere Teil dessen, was diese Forscher als normalen Fortschritt der Reaktion angesehen haben, ein reines Diffusionsphänomen sein. Es ist zu hoffen, dass bei dem zukünftigen Studium dieser Probleme mehr Gewicht gelegt werden wird auf die Trennung dieser Faktoren. Wenn die vorliegende Erörterung in irgend einer Weise hilft, Klarheit darüber zu schaffen, wie diese Aufgabe in Angriff zu nehmen ist, so wird der Verfasser alles erfüllt sehen, was er für den Augenblick gewünscht hat.

---

[1]) Diese Zeitschr. **32,** 193—287 (1900).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7,** 263—269 (1900).

[3]) Tafel, Diese Zeitschr. **34,** 187—228 (1900). — Tafel und Schmitz, Zeitschrift f. Elektrochemie **8,** 281—288 (1902).

Hosted by Google

VII. Der stationäre Zustand mit Berücksichtigung des Potentialgefälles innerhalb der Lösung.

Bisher wurde der Einfluss des Ausdrucks $\frac{d\varphi}{dx}$ im Elektrolyten vernachlässigt, wenn man von den drei letzten Gleichungen absieht. Eine ganz allgemeine Lösung, die diesen Faktor mit in Rechnung zieht, bietet beträchtliche Schwierigkeiten; aber ein anderer besonderer Fall lässt sich mit Erfolg behandeln, nämlich der, dass im stationären Zustand bei einem grossen Überschuss des indifferenten Elektrolyten zu dem ersten polarisierenden Strom ein zweiter unabhängiger Strom tritt, der in der Diffusionssäule parallel zu ihrer Axe verläuft. Beide Ströme können z. B. eine gemeinsame Anode, aber verschiedene Kathoden haben, was sich durch Anwendung feiner Drahtnetzelektroden experimentell ausführen lässt.

Die Bedingung, dass die spezifische Leitfähigkeit der Lösung als unabhängig von den Konzentrationsänderungen betrachtet wird, die an verschiedenen Punkten der Kette durch den Vorgang selbst erzeugt wurden, soll festgehalten werden. Wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten des aktiven und indifferenten Kations, bez. Anions annähernd gleich sind, wird dies selbst für ziemlich grosse Werte des Verhältnisses $\frac{\text{Konzentration des aktiven Elektrolyten}}{\text{Konzentration des indifferenten Elektrolyten}}$ zutreffen; und im stationären Zustand wird man, falls E_1 vernachlässigt werden kann, $\frac{d\varphi}{dx} = \alpha$ als konstant bezüglich x betrachten können.

Verbindet man dies mit (2) und (4), und bedenkt man, dass S im stationären Zustande bezüglich x konstant ist, so erhält man:

$$URT\frac{dc}{dx} - U\zeta F\alpha c = \frac{I}{nFq}. \tag{24}$$

Integriert man diese Gleichung und setzt für $x = 0$, $c = 0$, so ergiebt sich:

$$\frac{RT}{\zeta F\alpha}\ln\left(\frac{Un\zeta F^2\alpha cq}{I} + 1\right) = x, \tag{25}$$

woraus sich für die weitere Bedingung, dass $c = c_0$ für $x = L$:

$$I_\alpha = \frac{Un\zeta F^2\alpha c_0 q}{\left(e^{\frac{\zeta F\alpha L}{RT}} - 1\right)} \tag{26}$$

ergiebt.

Für $\alpha = 0$ nimmt die rechte Seite von (26) den unbestimmten Ausdruck $^0/_0$ an, aber indem man Zähler und Nenner nach α differen-

Hosted by Google

tiiert und dann erst $\alpha = 0$ setzt, erhält man den bestimmten Ausdruck:

$$I_0 = URTnF\frac{q}{L}c_0, \tag{27}$$

der für $n = 1$ mit (20) identisch ist für $E = -\infty$, was den jetzigen Voraussetzungen $c = 0$ für $x = 0$ entspricht.

Ersetzt man I in (25) durch den Wert aus (26), löst man dann nach c auf und führt die Hilfsvariable $\xi = \frac{\zeta F \alpha L}{RT}$ ein, so ergiebt sich:

$$c = c_0 \frac{e^{\xi\frac{x}{L}} - 1}{e^{\xi} - 1}. \tag{28}$$

Diese Gleichung hat für die augenblicklichen Zwecke verhältnismässig wenig Wert. Von weit grösserem praktischen Interesse ist die Beziehung zwischen I_0 und I_α, die sich aus (26) und (27) in der Form:

$$\frac{I_\alpha}{I_0} = \frac{\xi}{e^{\xi} - 1} \tag{29}$$

darstellen lässt.

In dieser Gleichung kann die linke Seite gemessen, also ξ bestimmt werden. Von den Faktoren, die ξ ausmachen, ist die Konstante F/RT ein für allemal bekannt; αL is der gesamte Potentialabfall in der Diffusionssäule und kann ohne weiteres gemessen oder nach den gewöhnlichen Methoden berechnet werden. Man ist also im stande, das ζ, d. h. die Wertigkeit und das Vorzeichen desjenigen Ions zu bestimmen, das die Diffusion bewirkt, ganz gleichgültig, was sonst noch in der Lösung ist, oder welches Ion unserer Meinung nach den Potentialsprung an den Elektroden bewirkt.

So hat man z. B. in einer alkalischen Zinksalzlösung ein Gleichgewicht zwischen Zinkkationen und Zinkatanionen; die E. K. an den Elektroden hängt von der kleinen Konzentration der ersteren ab, wenn man die Verhältnisse vom Gesichtspunkt des Nernstschen Lösungsdrucks aus betrachtet; die Diffusion dagegen hängt so gut wie ganz von den Zinkatanionen ab, wenn man annehmen darf, dass Zink unter Umständen fast ganz in dieser Form vorhanden ist.

Die Bestimmung des ζ würde es also ermöglichen, zu entscheiden, ob das Zinkatanion vollständig in der Form Zn_2O_4 oder der Form ZnO_2 vorhanden ist, obwohl diese nur bei einem grossen Überschuss von Alkali beständig sind. Ist ein Gemisch beider Ionen vorhanden, so treten komplizierte Verhältnisse auf, die sich vorläufig noch nicht übersehen lassen.

Hosted by Google

Da (29) bezüglich des ξ transcendent ist, so wird sie kaum eine direkte Auflösung nach ξ gestatten. Die Fig. 8 stellt $\frac{\xi}{e^{\xi}-1}$ als Ordinate der Abscisse ξ dar, und für praktische Zwecke genügt die graphische Lösung.

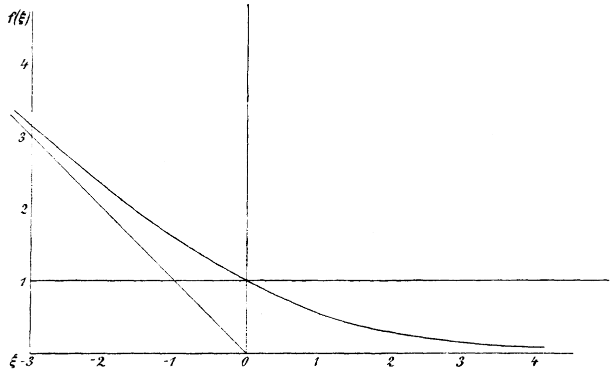


Fig. 8.

Wenn für eine bestimmte Lösung und Anordnung die Ordinate 1 den Reststrom für $\alpha = 0$ darstellt, so geben allgemein die Ordinaten der Kurve unmittelbar den Reststrom für willkürliche sekundäre Ströme, die den Potentialabfall α erzeugen. Die negativen Werte des ξ beziehen sich auf den Fall, dass die elektrischen und osmotischen Kräfte sich verstärken, z. B. wenn beide elektrischen Ströme dieselbe Richtung haben für Kationen, die zur Kathode diffundieren. Wächst das negative ξ numerisch, so nähert sich die Funktion dem ξ als Grenzwert und die Kurve nähert sich asymptotisch der Geraden, die den Axenwinkel halbiert. Die positiven ξ-Werte stellen den Fall dar, dass die elektrischen und osmotischen Kräfte sich entgegenwirken, d. h. es tritt in obigem Beispiel eine Umkehr des Zeichens ein bei einer der drei gerichteten Grössen oder bei allen dreien; bei wachsendem positivem ξ nähert sich die Funktion der 0 als Grenzwert, die Kurve hat also als zweite Asymptote die ξ-Axe.

VIII. Zusammenfassung und Schluss.

In dieser Arbeit ist die allgemeine Theorie der linearen Diffusion in einer galvanischen Kette als eine Funktion der Zeit und für den stationären Zustand entwickelt worden; eine Anzahl Spezialfälle von besonderer Einfachheit und grösserem Interesse wurden so weit im Einzelnen ausgearbeitet, um sie mit Erfolg experimentell behandeln zu können. Die Behandlung unterscheidet sich von den meisten früheren

Hosted by Google

Arbeiten auf diesem Gebiet dadurch, dass nicht bei gegebener Stromstärke die resultierende E. K., sondern dass bei konstanter E. K. die resultierende Stromstärke gemessen wird, was vom experimentellen Standpunkte aus entschiedene Vorteile hat.

Es wurde gezeigt, dass einige Widersprüche zwischen Theorie und Experiment, die sich in der Litteratur vorfinden, praktisch verschwinden, wenn man sorgfältig genug auf die genaue Bestimmung der experimentellen Bedingungen achtet. Auch die Erklärung gewisser Erscheinungen, die oft beim Studium der Zersetzungsspannungen beobachtet wurden, ist auf Grund der hier angestellten Betrachtungen möglich.

Ferner wurde dargethan, dass die Versuche nicht bloss die Theorie stützen, sondern dass die Methode voraussichtlich so genau ausgearbeitet werden kann, dass man Diffusionskonstanten auf diese Weise oft mit Vorteil wird messen können. Um diese Verhältnisse zu beleuchten, wurde eine Methode zur direkten Messung der Wanderungsgeschwindigkeit gewisser Ionen in einem grossen Überschuss anderer Elektrolyte als Beispiel angeführt; ferner ermöglichte eine Abänderung dieser Methode festzustellen, welche Wertigkeit die genannten Ionen haben, selbst wenn sie im reinen Lösungsmittel unbeständig sind. Die Diffusion von Zink in einer Amalgamelektrode wurde in ähnlicher Weise untersucht. Diese Versuche müssen aber als durchaus vorläufige betrachtet werden, da eine ausführlichere und genauere experimentelle Behandlung in dieser Richtung beabsichtigt ist und eine Fortsetzung dieser Arbeit bilden soll.

Auf den störenden Einfluss, den die endliche Geschwindigkeit einiger in Frage kommender chemischer Reaktionen ausübt, wurde hingewiesen. In dieser Arbeit wurde dieser Faktor so viel als möglich ausgeschieden; aber in gewisser Weise ist der Weg für eine unabhängige Behandlung dieser Frage vorbereitet worden, ebenso wie für die Frage nach dem Zustand des aktiven Stoffes an der Oberfläche einer unangreifbaren Elektrode. Auch diese beiden Probleme sollen in der Fortsetzung dieser Arbeit untersucht werden.

Diese Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut zu Leipzig ausgeführt. Es ist mir zum Schluss eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. W. Ostwald und den Herren Assistenten des physikalisch-chemischen Instituts meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das fördernde Interesse, das sie meiner Arbeit bewiesen haben. In dieser Hinsicht fühle ich mich besonders dem Subdirektor, Herrn Dr. Luther, zu Dank verpflichtet.

Hosted by Google

Über Verbindungen des Schwefeldioxyds mit Salzen.

Von

P. Walden und M. Centnerszwer.

(Mit 7 Figuren im Text.)

Inhalt:

Einleitung. 1. Vorversuche. — 2. Darstellung der Verbindung $KJ.4SO_2$. — 3. Exakter Nachweis der Verbindung $KJ.4SO_2$. — 4. Dampfdruckmessungen. — 5. Vollständige Schmelzkurve des Systems $xKJ + ySO_2$. — 6. Versuche zur Darstellung der bei tiefen Temperaturen beständigen SO_2-Verbindung. — 7. Gleichgewichte bei höherer Temperatur. — 8. Übersicht über die Gleichgewichte fest-flüssig im System $xKJ + ySO_2$. — 9. Verhalten der SO_2-Verbindungen in wässeriger Lösung. A. Gefrierpunktserniedrigung. B. Löslichkeitserhöhung. — 10. Schluss.

Einleitung.

Als 1899 der eine von uns (Walden) die ersten orientierenden Versuche über das flüssige Schwefeldioxyd als Lösungs- und Ionisierungsmittel mitteilte[1]), sprach er die Ansicht aus, dass die abnormen Erscheinungen (Abweichung von den osmotischen Gesetzen, Auftreten von intensiven Färbungen u. a.), welche die einfachen Salze *KJ*, *RbJ*, *NaJ* u. s. w. in diesem Solvens zeigen, auf eine chemische Wechselwirkung, d. h. auf die Entstehung einer „neuen Klasse von komplexen Schwefligsäureverbindungen" jener binären Salze zurückgeführt werden könnten, worüber weitere physikalische und chemische Untersuchungen in Aussicht gestellt wurden[1]). Im April 1900 veröffentlichte Péchard[2]) seine Beobachtungen über die Isolierung der von mir zuerst angezeigten Verbindungen, indem er — beim Durchleiten von Schwefeldioxyd über trockenes Kaliumjodid — den Körper $KJ.SO_2$ mit Bestimmtheit nachzuweisen glaubte. — In unserer ausführlichen Mitteilung vom März 1901 haben wir, ohne auf Einzelheiten einzugehen, weitere Beweise für die Existenz solcher Associationsprodukte zwischen Salz und Lösungsmittel (SO_2) im allgemeinen beigebracht[3]). Alsdann hat W. Kistiakowsky[4]) unter Zugrundelegung der von uns ermittelten Daten die

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2863 (Aug. 1899); Journal der russ. physiko-chem. Ges. **31**, 667 (1899). [2]) Compt. rend. **130**, 1188 (1900).

[3]) Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 589 (1901); Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 242 (1902).

[4]) Journ. der russ. physiko-chem. Ges. **34**, II, 24 (1902).

Hosted by Google

Vermutung ausgesprochen, dass jenen Associationsprodukten die allgemeine Formel $Me_2 \left\{ \begin{matrix} R_2 \\ SO_2 \end{matrix} \right.$ zukomme; hierbei betont Kistiakowsky, dass die von uns gemessenen i-Werte im Einklang mit dieser Anschauung stehen. Es ist augenscheinlich, dass der ebengenannte Forscher einen anderen Typus für die komplexen SO_2-Verbindungen wahrscheinlich macht, als ihn Péchard gefunden haben will.

Als letzte Arbeit, die direkt mit der Frage nach den Verbindungsprodukten zwischen SO_2 und MeR sich beschäftigt, muss die Studie von Ch. J. Fox[1]) genannt werden: dieser Experimentator kommt zu dem Ergebnis, dass im allgemeinen Verbindungen vom Typus $K.(R.SO_2)$ existieren, wobei $R = J, Br, Cl, NO_3, CNS$ bedeutet; — gleich Péchard findet also Fox nur eine Verbindungsreihe, und zwar je 1 Mol des binären Salzes auf 1 Mol Schwefeldioxyd, während nach Kistiakowsky 2 Mole des ersteren mit je 1 Mol des letzteren sich verbinden sollten.

Auf einen, wie uns scheint, nicht unwesentlichen Faktor sei hier jedoch aufmerksam gemacht: während Péchard und Kistiakowsky ihre Versuche und Rechnungen auf das System Salz + Schwefeldioxyd beziehen, operiert Fox mit weit komplizierteren Systemen, indem er die Existenz der Verbindungen von Salzen mit SO_2 in wässerigen Lösungen nachzuweisen sucht. Augenscheinlich treten hierbei neue Faktoren ins Feld, indem ja nicht allein die Salze zu Hydraten sich verbinden können, sondern auch das Schwefeldioxyd nicht mehr als solches in der wässerigen Lösung existiert; ferner haben wir — neben den wasserfreien Körpern (Salz und SO_2) und den Hydraten (Salz + Wasser und Schwefeldioxyd + Wasser) — noch die Ionen der angeführten Verbindungen in Betracht zu ziehen. Demnach handelt es sich bei den Untersuchungen von Fox um sehr verwickelte Verhältnisse, deren Bedeutung und Deutung in jedem einzelnen Falle nicht ohne weiteres zugänglich ist, infolge dessen auch die Schlussfolgerungen, bezw. der Nachweis der Existenz der Verbindungen $K.(R.SO_2)$, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet erscheinen müssen. Dass dieser Nachweis die Frage nach dem Typus der komplexen Salze des Schwefeldioxyds bei Ausschluss von Wasser nicht entscheidet, bezw. nicht entscheiden kann, ist ja evident. Beachten wir des weiteren noch den Umstand, dass die Untersuchungen von Fox bei relativ hohen Temperaturen (25, bezw. 35°) vorgenommen wurden, dass Péchard seine Versuche bei —20° und seine Analysen bei 0° vornahm, und dass Kistiakowsky seine Berechnungen anstellt an unseren Molekularge-

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 458 ff. (1902).

wichtsmessungen, die bei —10° (Siedetemperatur des Schwefeldioxyds) durchgeführt wurden, so ergiebt sich, dass die Bedingungen in allen drei Fällen ganz verschiedene waren, dass daher die Resultate keinesfalls vergleichbar oder identisch zu sein brauchen.

Jedenfalls entscheiden weder die Untersuchungen von Péchard, noch die von Fox, die uns interessierende und von uns zu allererst angeregte Frage nach der Natur und nach dem Typus der komplexen Verbindungen der binären Salze (Halogenverbindungen und Rhodanide der Alkalimetalle) in flüssigem Schwefeldioxyd und bei tieferen Temperaturen. Es erscheint daher berechtigt und verständlich, dass wir, gemäss dem seit der Entdeckung des Schwefeldioxyds als eines neuen Lösungs- und Ionisierungsmittels im Jahre 1899 angekündigten Arbeitsprogramme, die weitere eingehende chemische und physikalische Untersuchung in Angriff genommen haben, um die der elektrolytischen Dissociationstheorie zuwiderlaufenden Resultate auf ihre Ursachen zu prüfen und dadurch die Behebung jener Abweichungen zu ermöglichen.

Es erschien uns von Anfang an wahrscheinlich, dass gerade wegen der so erheblichen Abweichungen, die die osmotischen Methoden in den SO_2-Lösungen erkennen lassen, die eventuell sich bildenden komplexen Verbindungen nicht nach einem einfachen Typus zusammengesetzt sein werden. Hierbei zogen wir auch in Betracht die Fähigkeit des Schwefeldioxyds, mit Wasser Hydrate (z. B. $SO_2 + 6H_2O$[1]), bezw. $7H_2O$[2])), mit Na u. a. komplizierte saure Sulfite, mit Kobalt, Platin u. a. eigenartige metallschweflige Säuren zu bilden u. a. m., was alles auf die ungesättigte Natur und die Tendenz dieses Körpers zur Bildung von komplexen Verbindungen hinweist.

Hierbei haben wir unsere Versuche auf ein möglichst umfangreiches Temperaturintervall ausgedehnt, und zwar bis zum Gefrierpunkt des Schwefeldioxyds als unterer, bis zur kritischen Temperatur als der oberen Grenze, d. h. auf dasselbe Temperaturgebiet, welches wir seinerzeit auch für die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen durchforscht hatten.

1. Vorversuche.

Als nächstliegende Methode zur Darstellung der gesuchten Verbindungen wurde diejenige versucht, welche auf der Einwirkung des

[1]) Villard, Ann. Chim. Phys. (7) **11**, 289 (1897).

[2]) Bakhuis Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **3**, 29 (1884); **4**, 65 (1885); **5**, 380 (1886).

gasförmigen Schwefeldioxyds auf die getrockneten Salze beruhte. Die Salze wurden bei 100° im Trockenschrank getrocknet und gewogene Portionen derselben in kleine Erlenmeyer von 10 ccm Inhalt gebracht, welche mit Gaszu- und -ableitungsröhrchen versehen waren. Durch diese Gefässe wurde nun eine halbe Stunde aus der Bombe durch Schwefelsäure getrocknetes Schwefeldioxyd geleitet und die Gewichtszunahme bestimmt. Die Temperatur der Versuche war Zimmertemperatur. Folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 1.

Temperatur = 20·4°.

Nr.	Formel	Gewicht der Substanz	Gewichtszunahme	Bemerkungen
1.	KJ	2·316 g	0·037 g	schwach gelblich
2.	NaJ	3·128	0·041	gelb
3.	NH_4J	2·166	0·034	gelb
4.	$N(CH_3)_4J$	1·003	0·035	unverändert
5.	$S(CH_3)_3J$	0·777	0·635	rot, flüssig
6.	NH_4CNS	0·809	0·030	unverändert
7.	$NaCNS$	1·172	0·033	gelb
8.	$KCNS$	1·457	0·272	gelb, zusammengebacken.

Nach den Ergebnissen dieser bei ca. 20° angestellten orientierenden Versuche zerfallen die untersuchten Salze in zwei Gruppen: 1. in Salze, welche schon äusserlich eine Veränderung (Farbenänderung in gelb bis rot, Zusammenbacken bis Flüssigwerden) erkennen lassen, und 2. in Salze, die äusserlich unverändert erscheinen. Je augenscheinlicher diese äusseren Veränderungen sind, um so erheblicher ist auch die Gewichtsänderung, um so grösser die Gewichtszunahme (vergl. die Salze 5 und 8). Es fragt sich nun, ob die beobachteten Verwandlungen einen sicheren Rückschluss auf die erwartete Bildung der komplexen Verbindungen des Salzes mit SO_2 gestatten? Die Gewichtszunahme der meisten Salze beträgt nur 0·030—0·041 g, dieser Wert erklärt sich einerseits durch die Verdrängung der im Erlenmeyer vorhandenen Luft durch das spezifisch schwerere Schwefeldioxyd, andererseits durch Absorption und chemische Wechselwirkung; 10 ccm Luft wiegen ca. 13 mg, das gleiche Volum Schwefeldioxyd wiegt aber 29 mg, — demnach muss nach dem Versuch eine Gewichtszunahme von ca. 16 mg erwartet werden. Da nun diese Zunahme praktisch das Doppelte und in einzelnen Fällen das Zwanzigfache bis Vierzigfache erreicht, wobei zugleich eine Farben- und Aggregatzustandsänderung auftritt, so erkennen wir unschwer, dass das von uns erwartete Phänomen, je nach der Natur des Salzes, thatsächlich und in verschiedenem Grade Platz greift. Für die Meistzahl der studierten Salze wird man kaum fehlgreifen, wenn man sagt, dass sie

bei Zimmertemperatur (20°) und Atmosphärendruck in Bezug auf Schwefeldioxyd praktisch nicht hygroskopisch sind, d. h. dieses Gas nicht zu absorbieren vermögen. Für diejenigen Salze, welche eine Farbenänderung aufweisen, wobei die Gewichtsänderung relativ gering bleibt, wird man annehmen dürfen, dass die Tendenz zur Bildung der Doppelverbindungen vorliegt, dass aber die Versuchstemperatur (20°) bereits erheblich höher ist, als die Temperaturen, bei welchen jene Verbindungen (unter Atmosphärendruck) existieren können, genau in derselben Weise, wie gewisse Hydrate (Soda, Ferrosulfat, Alaune u. s. w.) ebenfalls schon bei Zimmertemperatur verwittern. Hiernach müssten bei niedrigeren Temperaturen (etwa bei 0°), d. h. bei Erniedrigung der Dampfspannung, andere Erscheinungen erhalten werden.

Eine augenscheinliche Absorption trat dagegen bei Trimethylsulfinjodid, $S(CH_3)_3J$, und Rhodankalium, *KCNS*, ein. Von diesen bildet das erstere Salz — bei Zimmertemperatur — in Berührung mit gasförmigem Schwefeldioxyd eine weinrote Flüssigkeit, deren Zusammensetzung dem Verhältnisse 2·6 Mole SO_2 auf 1 Mol $S(CH_3)_3J$ entspricht. Dieses Salz ist also, dem Schwefeldioxyd gegenüber, zerfliesslich. Die erhaltene Flüssigkeit kann nun ebensogut eine chemische (geschmolzene) Verbindung, als auch eine Lösung sein, wobei, im letzteren Fall, der Siedepunkt infolge der hohen Konzentration oberhalb der Zimmertemperatur liegt, — diese Annahme könnte durch den Hinweis auf einen analogen Fall, die Diverssche Flüssigkeit, belegt werden [vergl. die Untersuchungen von Divers (1873), Raoult (1873), Troost (1882), Kuriloff (1893), Schroeder (1898) u. a.].

Was den zweiten absorbierenden Körper, das Kaliumrhodanid, *KCNS*, betrifft, welches eine gelbe zusammengebackene Masse liefert, so repräsentiert die hierbei absorbierte Menge das Molekularverhältnis: 0·28 Mol SO_2 auf 1 Mol *KCNS*. Auch hier können wir eine chemische Verbindung voraussetzen, für welche indessen wegen der relativ hohen Temperatur, der Sättigungspunkt und damit ein einfaches molekulares Verhältnis noch nicht erreicht ist.

2. Darstellung der Verbindung $KJ.4SO_2$.

Aus den eben mitgeteilten Vorversuchen hat sich ergeben, dass der einfachste Weg — die Einwirkung des gasförmigen Schwefeldioxyds auf die trocknen Salze — bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck nicht ohne weiteres zur Isolierung von wohldefinierten chemischen Verbindungen führt; dieser Weg ergab nur die Wahrscheinlichkeit der Entstehung solcher Verbindungen. Es verblieb daher noch die Mög-

Hosted by Google

lichkeit der Versuchsanordnung bei niedriger Temperatur, bezw. die Anwendung von flüssigen Lösungen.

Bei der Darstellung der Hydrate aus wässerigen Lösungen — denen ja die gesuchten Schwefeldioxydverbindungen analog sein sollten — lässt man dieselben bekanntlich aus Lösungen von bestimmter Konzentration bei einer bestimmten Temperatur krystallisieren. Je nach der Temperatur können sich dabei in vielen Fällen verschieden zusammengesetzte Stoffe bilden. Ein analoges Verfahren bot sich auch hier naturgemäss dar. Als Objekt wurde zu diesen Versuchen Kaliumjodid, dessen Verhalten in Schwefeldioxyd auch in physikalischer Hinsicht am besten untersucht war, gewählt.

Um die günstigsten Bedingungen der Konzentration und der Temperatur ausfindig zu machen, wurden zunächst einige Probeversuche in der folgenden Weise angestellt. In gewöhnlichen Röhren von 7—8 mm Durchmesser und 15 cm Länge wurden gewogene Mengen des Salzes mit gewogenen Mengen Schwefeldioxyds zusammengebracht, worauf die Röhren zugeschmolzen wurden. Im ganzen wurden neun Röhren vorbereitet, deren Inhalt ca. 10, 20—90 % Kaliumjodid (auf 100 Teile der Mischung) betrug.

Bei Zimmertemperatur war der Inhalt der ersten vier Röhren (von 10—40 % *KJ*) homogen und hellgelb bis dunkelrot gefärbt; der Inhalt der übrigen Röhren (über 40 % *KJ*) war zum Teil fest, zum Teil flüssig. Die Röhren wurden nun in ein Gemisch von Schnee mit Kochsalz eingesetzt: bei — 17° blieb der Inhalt der beiden ersten Röhrchen homogen (nur etwas heller gefärbt). In derjenigen Röhre, welche ein ca. 30 %iges Gemisch enthielt, schieden sich nach einiger Zeit rote, wohl ausgebildete Krystalle aus, deren äussere Form den Würfeln des Kochsalzes ähnelte. Die 40 %ige Lösung erstarrte vollständig zu einem ziemlich homogenen Ganzen; auch der Inhalt der übrigen Röhren war vollständig fest geworden, sah jedoch dem äusseren Anschein nach weniger homogen aus.

Es galt nun, des weiteren die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Krystalle zu ermitteln. Folgende Schlüsse liessen sich schon aus den angeführten Probeversuchen ziehen. Aus dem Umstand, dass die 30 %ige Lösung zum grossen Teil flüssig blieb, die 40 %ige aber vollständig erstarrte, konnte man schätzen, dass die abgeschiedenen Krystalle jedenfalls mehr als 30 % und weniger als 40 % *KJ* enthalten mussten. Würden z. B. die Krystalle die von Péchard und Fox[1])

---

[1]) Loc. cit.

behauptete Zusammensetzung haben, nämlich $KJ.SO_2$, was einem Gehalt von 72·18 % KJ entspricht, so müssten auch noch die Röhren Nr. 4, 5, 6 und sogar Nr. 7 zum Teil flüssig bleiben.

Die Darstellung und Analyse der ausgeschiedenen Verbindung geschah nunmehr in folgender Weise.

In eine Röhre aus leicht schmelzbarem Glase, von 1 cm innerem Durchmesser und 50 cm Länge, deren unteres Ende rund zugeschmolzen wurde, brachte man 14 g Jodkalium in grösseren Krystallen hinein, worauf das Rohr in der Mitte zu einer dickwandigen Kapillare zusammengezogen wurde, wie es Fig. 1 darstellt. Man giesst nun nach dem Abkühlen 36 g flüssiges Schwefeldioxyd hinzu, lässt dasselbe durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen in den unteren Teil der Röhre treten und zieht den oberen Teil nicht weit von der Öffnung gleichfalls zu einer Kapillare aus. Man verschliesst die Öffnung durch einen mit Glashahn versehenen Stopfen, treibt bei wenig geöffnetem Hahn die Luft durch Erwärmen der Röhre mit der Hand aus, schliesst den Hahn, taucht die Röhre wieder in das Kältegemisch ein und lässt die Kapillare zusammenfallen. Das Rohr hat jetzt die in Fig. 1 dargestellte Gestalt. Die so präparierte Röhre wird nun an einem Bindfaden in ein Kältegemisch von Schnee (oder Eis) mit Chlorcalcium, dessen Temperatur — 22° betrug, hineingehängt. Nach kurzer Zeit beginnt eine reichliche Ausscheidung wohl ausgebildeter Würfel. Ist die Krystallisation beendet, so wird das Rohr in umgekehrter Stellung in das Kältebad hineingethan. Durch die Temperaturdifferenz im oberen und unteren Teile des Bades wird die gesättigte Lösung durch die Einschnürung in den unteren Teil der Röhre hineingetrieben, während die Krystalle im oberen Teil bleiben. Man lässt die Trennung der letzteren von der Mutterlauge möglichst vollständig sich vollziehen, fasst dann das Rohr mit der Zange, schneidet an der Einschnürung durch, klopft die Krystalle herunter und schmilzt mit einer spitzen Flamme die kapillare Öffnung zu. Ein Verlust an Schwefeldioxyd ist dabei — insofern man rasch manipuliert — nicht zu befürchten, da der Dampfdruck des Schwefeldioxyds in den Krystallen — wie sich später zeigen wird — bei 0° noch ziemlich weit unterhalb des Atmosphärendrucks liegt. Die Krystalle können nur bei niederer Temperatur aufbewahrt werden. Schon in der Nähe von 0° schmelzen sie, erstarren jedoch beim Abkühlen wieder zu einer krystallinischen Masse. Beim längeren Aufbewahren der Substanz, besonders in der Wärme, scheidet sich ein schmutzig-

Fig. 1.

Hosted by Google

grüner Niederschlag aus, und die Masse färbt sich braun, wahrscheinlich infolge der Bildung von freiem Jod, welches von der Jodkaliumlösung aufgenommen wird[1]) (Polyjodide).

Im offenen Gefäss geraten die geschmolzenen Krystalle bei 8° in lebhaftes Kochen; das Schwefeldioxyd entweicht reichlich, und der Rückstand besteht aus Kaliumjodid, welches Spuren eingeschlossenen Schwefeldioxyds und daneben etwas Schwefel enthält. Bemerkenswert ist das hohe spezifische Gewicht der Schmelze; leider konnte dasselbe wegen der Flüchtigkeit des Schwefeldioxyds noch nicht genau bestimmt werden. Die Schmelze leitet gut den elektrischen Strom: die spezifische Leitfähigkeit beträgt $\varkappa = 0{\cdot}0494$ rezipr. Ohm bei 0°. Beim Erstarren geht dieselbe allmählich auf 0 zurück.

Behufs der Analyse wiederholt man am zweckmässigsten den oben beschriebenen Versuch im kleinen Massstab, lässt nach dem Zuschmelzen des Röhrchens die geschmolzenen Krystalle sich unten ansammeln, wobei man zweckmässig den oberen Teil durch Verdunstung des Äthers abkühlt: das heraufdestillierende Schwefeldioxyd spült das Jodkalium von den Wänden der Röhre herunter. Nachdem man das Röhrchen wieder im Schnee—Kochsalzgemisch abgekühlt hat, sprengt man den oberen Teil der Röhre rund ab, verschliesst mit einem Gummistopfen und Glashahn und wägt das Röhrchen. Nun wird das Schwefeldioxyd bei wenig geöffnetem Hahn zunächst bei Zimmertemperatur abgedunstet; später wird der Stopfen abgenommen und der Rest des Schwefeldioxyds bei 100° ausgetrieben, und das Röhrchen wieder gewogen. Der Rückstand sieht etwas grau aus und scheidet beim Behandeln mit Wasser — wie erwähnt — etwas Schwefel aus, offenbar entstanden durch eine sekundäre Einwirkung des Schwefeldioxyds auf das Salz. Schliesslich wird das leere Röhrchen wiederum gewogen. Nachstehend folgen die Ergebnisse der Analyse.

Tabelle 2.

	I.	II.	III.	Mittel
Gewicht der Substanz	2·291 g	1·814 g	4·540 g	
Gewicht des Jodkaliums	0·878	0·739	1·730	
Gewicht des SO_2	1·413	1·075	2·810	
% KJ gefunden	38·32%	40·91%	38·10%	39·11%
Theoret. % KJ ber. für $KJ.4SO_2$				39·33%

Das Gehalt der Krystalle an Jodkalium schwankt also zwischen 38 und 40%, was auf die unvermeidlichen Versuchsfehler zurückzuführen ist, und zwar: Verlust von SO_2 beim Verschliessen der Röhre,

[1]) Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 537 (1901).

Hosted by Google

Haften der Mutterlauge an Krystallen, sekundäre Wirkung des Schwefeldioxyds auf Jodkalium u. s. w. Jedoch kommt der Mittelwert dem für die Verbidung $KJ.4SO_2$ geforderten Werte genügend nahe.

3. Exakter Nachweis der Existenz der Verbindung $KJ.4SO_2$.

Das Zusammenfallen der Analysenergebnisse mit ganzen Vielfachen der Verbindungsgewichte kann wohl als willkommene Bestätigung, jedoch nur in seltenen Fällen als Beweis der Existenz von chemischen Verbindungen gelten. Insbesondere muss man sich dabei den Einfluss des Analysenfehlers auf das Resultat vergegenwärtigen: passende ganzzahlige Vielfache lassen sich unschwer erbringen. Gerade die anorganische Chemie bietet massenhaft Beispiele von derartigen zweifelhaften „Verbindungen", welche sich nachher als Lösungen, Kryohydrate u. s. w. entpuppten.

Auch die Homogenität der Krystalle bietet noch keinen genügenden Anhaltspunkt zur Definition des chemischen Individuums, wofür die schönen Untersuchungen Tammanns[1]) ein interessantes Beispiel liefern. Dass auch der „konstante Schmelzpunkt" als ein solches Kriterium nicht gelten darf, beweist zur Genüge die Geschichte der Kryohydrate[2]).

Dagegen lässt sich in den meisten Fällen durch Anwendung der Phasenlehre eine unzweideutige Entscheidung der fundamentalen Frage erbringen, ob wir es mit einem Gemisch oder mit einer „wahren chemischen Verbindung" zu thun haben. Besonders hat sich das Studium der Gleichgewichte: fest—flüssig als äusserst fruchtbar in den mannigfaltigsten Gebieten der anorganischen und organischen Chemie erwiesen; es sei hier nur an die systematische Untersuchung der Hydrate des Eisenchlorids[3]) und Chlorcalciums[4]) von Roozeboom, die Frage nach der Racemie optischer Antipoden[5]), schliesslich die neuesten Untersuchungen von Kurnakow[6]) und seinen Schülern über die Natur der

---

[1]) Buxhoevden und G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 319 (1897). — F. Wald, Diese Zeitschr. **28**, 13 (1899).

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **1**, 777. 1031 (1891).

[3]) Roozeboom, Diese Zeitschr. **10**, 477 (1892); Nernst, Theoret. Chemie 574 (1898).

[4]) Roozeboom, Diese Zeitschr. **4**, 31 (1889).

[5]) Roozeboom, Diese Zeitschr. **28**, 494 (1899). — Centnerszwer, Diese Zeitschr. **29**, 715 (1899). — Adriani, Diese Zeitschr. **33**, 453 (1900). — Bruni und Padoa, Chem. Centralbl. 1902, I, 965.

[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 439 (1900); **30**, 86. 109 (1902).

Hosted by Google

Legierungen u. a. erinnert, welche die mannigfaltige Anwendbarkeit dieses Prinzips deutlich nachgewiesen haben.

Es bot sich also auch hier die Untersuchung der Schmelz-, resp. der Löslichkeitskurve der Systeme: $KJ + SO_2$, als zuverlässiger Führer dar, um die Frage nach der Existenz und Zusammensetzung des vorhin beschriebenen Produktes exakt zu prüfen.

Folgende Versuchsanordnung wurde gewählt. In einen Beckmannschen Gefrierapparat brachte man eine gewogene Menge Kaliumjodid, worauf der ganze Apparat mit Thermometer, Rührer und Mantel in eine weithalsige Pulverflasche hineingestellt und auf einer Tarierwage auf 0·01 g tariert wurde. Das Gefriergefäss wurde nachher in ein mit Kältegemisch gefülltes Batterieglas versenkt, welches zur Abhaltung der äusseren Wärme mit Wolle[1]) isoliert war. Eine passende Menge Schwefeldioxyd wurde durch den Tubus hineingegossen, worauf man den Gefrierpunkt in gewöhnlicher Weise bestimmte. Nach der Bestimmung liess man noch einen Teil der Lösung erstarren, stellte das Gefäss mit Mantel in die weithalsige Flasche hinein und bestimmte das Gewicht des Schwefeldioxyds: die latente Schmelzwärme der ausgeschiedenen Substanz reichte aus, um eine Temperaturerhöhung und Verflüchtigung des Schwefeldioxyds während der Wägung zu verhüten. Durch Wiederholung des Versuchs überzeugte man sich, ob während der Bestimmung und sonstiger Manipulationen ein Verlust an Schwefeldioxyd eingetreten war: derselbe betrug nie mehr als 0·05 g, eine Grösse, die für die Zwecke der Messung nicht in Betracht kam. Nach der Beendigung des Versuchs wurde das Gefriergefäss mit der Hand leicht erwärmt und so ein Teil des Schwefeldioxyds zur Verdampfung gebracht. Auf diese Weise schritt man von den verdünnteren zu immer konzentrierteren Lösungen vor.

Das Thermometer war ein Beckmannsches mit variabler Quecksilberfüllung, in $^1/_{50}{}^0$ geteilt; die Skala umfasste 12⁰. Durch Bestimmung des Gefrierpunkts des reinen Wassers wurde der Nullpunkt zu 11·96⁰ der willkürlichen Skala ermittelt.

Die Versuchsergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle angegeben: die beiden ersten Spalten enthalten Angaben über die absoluten Mengen der beiden Komponenten, die dritte Spalte enthält den daraus berechneten Molenbruch, multipliziert mit 100, d. h. den Ausdruck $\frac{\text{Mole } KJ}{\text{Mole } KJ + \text{Mole } SO_2} \times 100$; die vierte und fünfte Spalte die parallelen

[1]) Hempel, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2993 (1898).

Gefrierpunktsmessungen τ_1 und τ_2 in der willkürlichen Skala des Beckmannschen Thermometers, die sechste Spalte (τ-Mittel) den Mittelwert daraus, schliesslich die letzte Spalte (t) den Gefrierpunkt des Gemisches in Celsiusgraden.

Fig. 2 stellt diese Ergebnisse graphisch dar, indem als Abscisse der mit 100 multiplizierte Molenbruch des Jodkaliums, als Ordinaten die Gefrierpunkte eingezeichnet wurden.

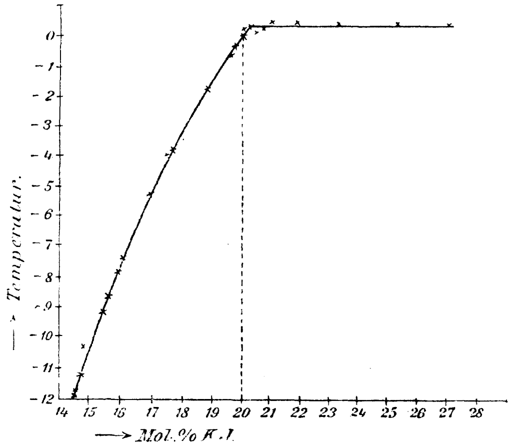


Fig. 2.

Tabelle 3.

Gewicht des KJ	Gewicht des SO_2	Mol% KJ	τ_1	τ_2	τMittel	t^0 in Cels.
8·668 g	19·42 g	14·69	0·70	1·63	1·16	— 10·80°
„	18·15	15·56	3·20	3·46	3·33	— 8·63°
„	16·40	16·94	6·53	6·79	6·66	— 5·30°
„	15·62	17·64	8·06	8·26	8·16	— 3·80°
„	14·31	18·94	10·26	10·13	10·19	— 1·77°
„	12·85	20·65	12·10	12·11	12·10	+ 0·14°
„	11·79	22·10	12·27	12·25	12·26	+ 0·30°
„	9·87	25·32	12·13	12·15	12·14	+ 0·18°
11·987	27·26	14·51	0·14	0·33	0·23	— 11·73°
„	26·29	14·78	1·12	1·09	1·10	— 10·86°
„	25·51	15·35	2·73	2·74	2·73	— 9·23°
„	24·36	15·96	4·24	4·50	4·37	— 7·59°
„	22·89	16·82	6·20	6·50	6·35	— 5·61°
„	22·09	17·33	7·36	7·38	7·37	— 4·59°
„	20·88	18·11	8·86	8·87	8·86	— 3·10°
„	19·95	18·83	9·61	9·79	9·70	— 2·26°
„	18·53	19·98	11·97	11·48	11·72	— 0·24°
„	18·49	20·02	11·56	11·53	11·54	— 0·42°
„	18·10	20·36	11·84	11·86	11·85	— 0·11°
„	17·28	21·12	12·28	12·26	12·27	+ 0·31°
„	16·59	21·82	12·27	12·32	12·29	+ 0·33°
„	15·20	23·34	12·26	12·26	12·26	+ 0·30°
„	12·15	27·59	12·21	12·20	12·20	+ 0·24°
9·981	15·72	19·68	—	—	11·26	— 0·70°
„	15·58	19·83	—	—	11·46	— 0·50°
„	15·46	19·95	—	—	11·61	— 0·35°
„	14·96	20·47	—	—	12·10	+ 0·14°
„	13·83	21·78	—	—	12·33	+ 0·37°

Hosted by Google

Wie aus der Tabelle und noch anschaulicher an der Hand der in Fig. 2 gezeichneten Kurve zu ersehen ist, nimmt die Gefriertemperatur der Lösungen von Kaliumjodid in Schwefeldioxyd in dem in Betracht gezogenen Intervall mit der Temperatur nahezu linear zu, oder die Löslichkeit des in Betracht kommenden Bodenkörpers steigt mit der Temperatur ziemlich geradlinig an. Dampft man jedoch die Lösungen von 20 Molprozenten KJ an noch weiter ein, so wird der Gefrierpunkt offenbar konstant: nach der Phasenregel muss dieser Verminderung des Freiheitsgrades eine Zunahme der Phasenzahl entsprechen[1]), und thatsächlich bemerkt man, dass sich beim Einengen der Lösungen über 20 Molprozente hinaus die bis dahin klare Lösung trübt: es findet also eine Ausscheidung eines neuen Bodenkörpers statt. Die Schmelze von diesem Gehalt ist also nicht im stande, weitere Mengen von Jodkalium in Lösung zu halten, wie das z. B. beim Chlorcalcium der Fall ist[2]). Wir werden später sehen, dass sich dieser Schluss insofern verallgemeinern lässt, als die Schmelze auch das Lösungsvermögen verschiedenen organischen Stoffen gegenüber völlig eingebüsst hat: andererseits ist aber das reine Schwefeldioxyd gerade durch dieses grosse Lösungsvermögen besonders ausgezeichnet[3]). Es liegt nahe, hieraus den Schluss zu ziehen, dass in der vorliegenden Flüssigkeit — bereits präformiert oder der Hauptsache nach nicht in die Bestandteile zerfallen — die gesuchte Verbindung $KJ.4SO_2$ existenzfähig ist; im Falle des Zerfalles, des Abdissociiertseins von Schwefeldioxyd sollte letzteres sein Lösungsvermögen beibehalten, was aber den Thatsachen widerspricht.

Für die Existenz dieser Verbindung in der Flüssigkeit spricht auch der unstetige Verlauf der Gefrierkurve, welche bei dissociierten Körpern — nach Lidbury[4]) — in dem der chemischen Verbindung entsprechenden Punkt ein Maximum, aber keine Unstetigkeit aufweisen soll. Dass die Lösung den elektrischen Strom leitet, infolgedessen gespalten ist, kann nicht als ein Argument gegen unsere Ansicht dienen, da es durchaus wahrscheinlich ist, dass das Schwefeldioxyd in den Bestand der Ionen, komplexe Anionen bildend, eingetreten ist[5]).

Was nun die Zusammensetzung der in Frage kommenden Verbindung anbetrifft, so entspricht sie offenbar derjenigen des am höchsten

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**², 124 (1896).

[2]) Roozeboom, Diese Zeitschr. **4**, 31 (1889).

[3]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2862 (1899).

[4]) Diese Zeitschr. **39**, 453 (1902).

[5]) Fox, Diese Zeitschr. **41**, 458 (1902). — Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 589 (1901).

Hosted by Google

schmelzenden Gemisches: d. h. sie ist ziemlich genau gleich 20 Molprozenten KJ, oder 1 Mol KJ auf 4 Mole SO_2. Wenngleich schon der Umstand, dass dieses Gemisch den höchsten Schmelzpunkt aufweist, die unmittelbare Konsequenz nach sich zieht, dass die Schmelze bei einer konstanten Temperatur erstarren muss, so wurde noch zum Überfluss ein Versuch angestellt, in dem der grösste Teil der Schmelze zur Erstarrung gebracht wurde. Der Gefrierpunkt änderte sich dabei garnicht.

Nimmt man das Mittel aus den ausgeführten Bestimmungen, so ergiebt sich der Schmelzpunkt der Verbindung $KJ.4SO_2$ genau zu $+0{\cdot}26^0$, also sehr nahe dem Schmelzpunkt des Eises.

4. Dampfdruckmessungen.

Somit war die Existenz und die Zusammensetzung der Verbindung eindeutig nachgewiesen. Dieselbe weicht aber von der von Péchard angegebenen und neuerdings von Fox bestätigten nicht unbeträchtlich ab: wie erwähnt, schreiben diese beiden Autoren den von ihnen dargestellten Produkten die Formel $KJ.SO_2$ zu. Es war naheliegend anzunehmen, dass ausser der Verbindung mit $4SO_2$ noch eine schwefeldioxydärmere Verbindung existiert, etwa von der oben geschriebenen Formel. Es lag weiter nahe, anzunehmen, dass eine derartige Verbindung — falls sie stabil ist — durch partielle Entfernung des Schwefeldioxyds, etwa durch Eindampfen, aus $KJ.4SO_2$ sich bilden müsste.

Vorhin war erwähnt, dass sich beim Eindampfen der Lösungen von Kaliumjodid in Schwefeldioxyd über den Gehalt von 20 Molprozenten hinaus ein fester Körper ausscheidet. Es galt also, diesen näher zu untersuchen.

Zunächst wurde versucht, den festen Körper von der Mutterlauge möglichst vollständig zu trennen und zu analysieren. Die Analysenresultate schwankten jedoch bedeutend je nach der Art des Verfahrens: man bekam 75—80 % KJ, während eine Verbindung $KJ.SO_2$ 72·18 % KJ erfordert. Die Annahme erscheint berechtigt, dass hierbei der Jodkaliumgehalt eher zu niedrig, als zu hoch ermittelt worden ist, da der von uns erhaltene und analysierte Bodenkörper sicher noch Mutterlauge enthielt: die Wahrscheinlichkeit für die Existenz des Körpers $KJ.SO_2$ wird daher im vorliegenden Fall noch erheblich gemindert.

Des weiteren wurde versucht, der einzudampfenden Lösung einen indifferenten Stoff beizumischen, um aus dessen Gehalt im Bodenkörper auf den Gehalt an Mutterlauge zu schliessen: Es wurden Naphthalin, Triphenylmethan u. a. organische Körper daraufhin in Anwendung ge-

Hosted by Google

bracht. Jedoch scheiterten diese Versuche an dem Umstand, dass die gesättigte Jodkaliumlösung keine organischen Stoffe aufzulösen im stande war.

Es wurden daher Messungen des Dampfdrucks des Schwefeldioxyds im System: $SO_2 + KJ$ bei verschiedener Zusammensetzung vorgenommen. In dem Punkte, welcher der Verbindung $KJ.SO_2$ entspricht, musste ja nach der Theorie[1]) eine plötzliche Änderung der Tension eintreten.

Der zu diesen Bestimmungen verwendete Apparat[2]) hatte die in Fig. 3 dargestellte Form. Er besteht aus einem Kölbchen von 25 ccm Inhalt, an dessen verlängerten Hals seitlich ein Dreiweghahn angeschmolzen ist. Von *a* aus wird das Salz hineingethan und die Öffnung zugeschmolzen. Dann wird die eine Öffnung des Dreiweghahnes mit einer Flasche mit destilliertem flüssigen Schwefeldioxyd, die andere mit der Wasserstrahlluftpumpe verbunden und abwechselnd evakuiert und Gas eingeleitet. Nachdem die Luft ausgetrieben worden, stellt man das Kölbchen in ein Kältegemisch und kondensiert darin eine passende Menge des Lösungsmittels. Der Hahn wurde abgeschlossen, die Verbindungen mit der Schwefeldioxydflasche und der Pumpe gelöst, der Apparat gewogen und die Spitze *b* vermittelst des Gummischlauches mit dem an der Skala verschiebbaren Quecksilberreservoir verbunden. Zunächst wird das Quecksilber in der Röhre *b* auf die Marke eingestellt, indem dieselbe mit der Atmosphäre kommuniziert. Die an der Skala abgelesene Höhe des Quecksilbermeniskus sei h_1. Dann wird durch Heben des Quecksilberreservoirs das Rohr *b* vollständig mit Quecksilber gefüllt, der Quetschhahn *c* geschlossen und durch Drehung des Dreiweghahns das Kölbchen mit dem Manometer in Verbindung gebracht. Nun wird das Quecksilberreservoir gesenkt, der Quetschhahn vorsichtig geöffnet und das Quecksilber wieder auf die Marke eingestellt. Man liest an der Skala den Quecksilberstand h_2 ab. Ist der Barometerstand gleich B, so ist der gesuchte Dampfdruck:

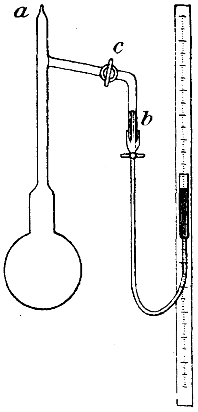


Fig. 3.

$$B - (h_2 - h_1).$$

Nach der Bestimmung wird die Verbindung bei *b* gelöst, der Apparat mit der Wasserstrahlluftpumpe verbunden, ein Teil des Lösungsmittels

[1]) van't Hoff, Vorlesungen **1**, 54 (1898).

[2]) Roozeboom, Rec. trav. Pays-Bas **4**, 72 (1885).

Hosted by Google

entfernt, gewogen und die Dampfdruckbestimmung bei einem anderen Mischungsverhältnis der Bestandteile wiederholt, wie oben angegeben.

Die Messungen wurden bei 0° und bei — 8° ausgeführt: im ersten Fall befand sich das Kölbchen in schmelzendem Eis, im zweiten im siedenden Schwefeldioxyd, dessen Temperatur an einem geprüften Normalthermometer mit Toluolfüllung direkt abgelesen wurde.

Es mag hier gleich auf einen Fehler aufmerksam gemacht werden, der die Bestimmung niedriger Drucke unmöglich machte. Durch den Vakuumschlauch, welcher das Kölbchen mit dem Quecksilberreservoir verband, diffundierte langsam Luft hinein, und zwar in einem umso stärkeren Masse, je grösser die Druckdifferenz zwischen dem Inhalt des Kölbchens und Atmosphärendruck war. Zur Vermeidung dieses Fehlers soll in der geplanten Fortsetzung dieser Messungen die Verbindung durch eine Glasröhre mit Schliff und Quecksilberverschluss bewerkstelligt werden. Daher sind diese Zahlen als vorläufige zu betrachten, die durch genauere und sichere ersetzt werden sollen.

Das Zahlenmaterial ist in den folgenden zwei Tabellen enthalten, von denen sich die erste auf die Temperatur von 0°, die zweite auf — 8° bezieht. Zur Veranschaulichung der Resultate ist die Fig. 4 beigegeben. Die Bezeichnungen der Tabellen sowie der Kurven bedürfen keiner weiteren Erläuterungen.

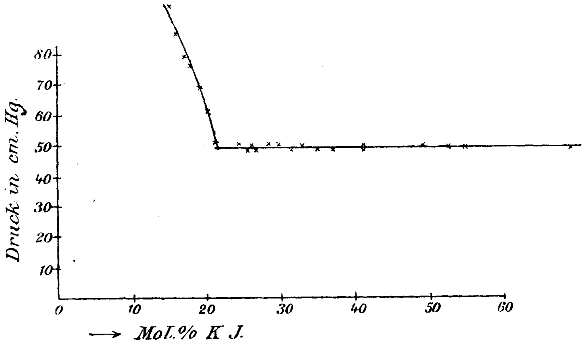


Fig. 4.

Tabelle 4.

Temperatur = 0°.

Gewicht des *KJ*	Gewicht des SO_2	Mol% *KJ*	Dampfdruck in ccm *Hg*
10·26	11·73 g	25·23	50·1
„	11·13	26·24	50·6
„	7·84	33·55	49·4
„	6·65	37·32	49·1
„	5·62	41·33	48·3

Hosted by Google

Gewicht des *KJ*	Gewicht des SO_2	Mol% *KJ*	Dampfdruck in ccm *Hg*
„	4·16 g	48·77	50·0
„	1·86	68·05	48·2
10·26 g	22·90	14·74	93·7
„	20·83	15·97	86·8
„	19·10	17·16	80·0
„	17·20	18·71	69·4
„	16·12	19·72	62·3
„	14·50	21·45	51·4
„	12·73	23·72	50·9
„	11·36	25·84	50·4
„	10·29	27·83	50·8
„	9·45	29·53	50·5
„	7·98	33·16	49·8
„	5·66	41·17	49·8
„	4·45	47·07	50·1
„	3·67	51·89	49·4

Tabelle 5.

Temperatur = — 8·1°.

11·14 g	24·00 g	15·18	63·7
„	23·18	15·63	59·4
„	22·49	16·03	56·7
„	21·83	16·44	54·2
„	20·25	17·50	61·7
„	18·11	19·16	60·4
„	16·94	20·22	57·4

Was speziell die Bestimmungen bei 0° anbetrifft, so nimmt die Tension des Schwefeldioxyds zunächst mit der Konzentration ziemlich rasch ab; bei 20 Molprozenten *KJ* wird sie konstant und beträgt im Durchschnitt 49·9 cm. Dieses Ergebnis stimmt also mit dem Ergebnis der im dritten Abschnitt mitgeteilten Gefrierpunktsmessungen überein, wonach die Löslichkeit des Kaliumjodids in Schwefeldioxyd mit der Bildung der Verbindung $KJ.4SO_2$ ihre Grenze erreicht. Péchard[1]) schreibt der von ihm für $KJ.SO_2$ gehaltenen Verbindung bei 0° die Tension 60 cm zu; jedoch ist aus der Versuchsbeschreibung ersichtlich, dass er eine Lösung, mit einem Überschuss von SO_2, in den Händen gehabt haben dürfte.

Weiter ist ersichtlich, dass von einer plötzlichen Tensionsänderung beim Überschreiten der Zusammensetzung der hypothetischen Verbindung $KJ.SO_2$ (50 Molprozente *KJ*) nichts zu merken ist. Es ist zu bedauern, dass in dem in Frage kommenden Intervall von 50—68 Molprozenten *KJ* nur wenige Punkte bestimmt worden sind: in anbetracht

[1]) Compt. rend. **130,** 1189 (1900).

Hosted by Google

der gegenteiligen Behauptung der genannten Autoren wäre eine Wiederholung der Tensionsmessungen gerade in dem fraglichen Intervall von grossem Wert. Sie soll auch nächstens mit einem vollkommeneren Apparat vorgenommen werden. Es ist hier zu bemerken, dass Gemische von Jodkalium mit Schwefeldioxyd von 50 und mehr Molprozenten KJ bei Zimmertemperatur nicht homogen, sondern zum Teil fest, zum Teil flüssig sind. Es scheint also eine Verbindung von gleichen Verbindungsgewichten KJ und SO_2 unter diesen Umständen jedenfalls sich nicht zu bilden. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass an SO_2 ärmere Verbindungen, etwa $2KJ.SO_2$, $3KJ.SO_2$ u. s. w. dabei sich ausscheiden können. Darüber bringen die oben angeführten Bestimmungen keine Entscheidung.

Die Tensionsmessungen bei der Temperatur des siedenden Schwefeldioxyds liefern das folgende Bild. Der Dampfdruck nimmt bis zu einem Gehalt von 16·44 Molprozenten KJ zunächst stetig ab; von 17·50 Molprozenten steigt er plötzlich an und bleibt ziemlich konstant: dieses ist also der Dampfdruck der an $KJ.4SO_2$ bei -8^0 gesättigten Lösungen, während die niedrigeren Werte einem metastabilen Zustand, den übersättigten Lösungen, entsprechen. Die horizontale Gerade schneidet die Kurve in einem Punkte, welcher der Zusammensetzung von 15·5 Molprozenten KJ entspricht. So viel muss die Löslichkeit des $KJ.4SO_2$ bei $-8{\cdot}1^0$ betragen, während sich aus den Gefrierpunktsmessungen (Tabelle 3) die Löslichkeit bei $-8{\cdot}1^0$ zu 15·65 Molprozenten KJ ergiebt. — Bei einer Zusammensetzung, entsprechend 20 Molprozenten KJ, beginnt die Tension wieder abzunehmen: leider musste hier der Versuch infolge eines Unfalls unterbrochen werden, obwohl die Messung des Dampfdrucks der Verbindung $KJ.4SO_2$ bei einer niederen Temperatur eine Möglichkeit zur Berechnung der Wärmetönung der Reaktion — an der Hand der van't Hoffschen[1]) Gleichung — in sich schloss.

5. Vollständige Schmelzkurve des Systems $xKJ + ySO_2$.

Nachdem die Versuche zur Darstellung und zum Nachweis einer nach Formel $KJ.SO_2$ zusammengesetzten Verbindung ein negatives Resultat ergeben haben, blieb noch die Frage nach der Existenz von Verbindungen mit noch höherem als dem bereits von uns nachgewiesenen SO_2-Gehalt offen, zu deren Entscheidung nunmehr geschritten wurde. Als Mittel dazu diente das Studium der Gefrierpunkte der Lösungen von KJ in SO_2.

[1]) Vorlesungen **1**, 53 (1898).

Hosted by Google

Die Versuche waren in einer analogen Weise, wie die im dritten Abschnitt beschriebenen, angestellt: anstatt des Beckmannschen Thermometers wurde ein Alkoholthermometer benutzt, welches mit einem von der Reichsanstalt geprüften Normalthermometer mit Toluolfüllung verglichen war. Als Kühlgefäss diente ein becherförmiges Dewarsches Gefäss, welches mit einem Gemisch aus fester Kohlensäure und Aceton gefüllt war.

Da die Lösungen sich ganz bedeutend unterkühlen liessen, ehe die Krystallisation begann, so wurde das Gefriergefäss mit der Lösung zunächst in ein Dewarsches Gefäss hineingesetzt, in welchem sich ein Kühlgemisch von — 80° befand, und, nachdem eine reichliche Krystallisation plötzlich entstanden war, herausgenommen, in den Luftmantel eingesteckt, der grösste Teil der Krystalle unter stetigem Rühren zum Auftauen gebracht — und dann die Gefrierpunktsbestimmung vollzogen. Nach jedem Versuch überzeugte man sich von dem Vorhandensein der festen Phase. Die Wägung des Gefriergefässes mit Lösung geschah in der vorhin angegebenen Weise. In der folgenden Tabelle 6 und der in Fig. 5 gezeichneten Kurve sind die Bezeichnungen dieselben, wie bei Tabelle 3 angegeben worden ist.

Tabelle 6.

Gew. *KJ*	Gewicht SO_2	Mol% *KJ*	t_1	t_2	t_{Mittel}
0·000 g	35·02 g	0·000%	— 72·7°	— 72·7°	— 72·7°
1·548	32·80	1·785	— 53·9	— 55·5	— 54·7
2·226	32·49	2·576	— 48·7	— 48·6	— 48·6
2·808	32·18	3·258	— 42·4	— 44·1	— 43·3
3·723	31·66	4·340	— 38·2	— 38·6	— 38·4
4·840	30·93	5·692	— 32·9	— 33·3	— 33·1
5·489	25·64	7·003	— 22·9	— 24·0	— 23·4
0·000	35·00	0·000	— 72·7	— 72·7	— 72·7
0·281	32·20	0·336	— 72·7	— 73·2	— 73·0
1·176	31·82	1·406	— 57·5	— 57·4	— 57·4
2·232	31·39	2·671	— 43·2	— 43·2	— 43·2
3·452	30·93	4·130	— 37·5	— 37·1	— 37·3
7·255	30·23	8·476	— 28·5	— 28·3	— 28·4
10·56	31·06	11·60	— 18·9	— 19·5	— 19·2
12·12	27·86	14·37	— 10·9	— 11·0	— 10·9
14·71	25·99	17·93	— 2·4	— 2·7	— 2·5
16·65	24·72	20·63	+ 0·9	— 1·1	+ 1·0
18·78	31·02	18·93	— 1·4	— 1·0	— 1·2
21·89	27·11	23·75	— 1·8	— 1·8	+ 1·8
21·89	22·12	27·64	— 1·8	— 1·8	+ 1·8
21·89	18·51	31·34	— 1·8	— 1·8	+ 1·8

Hosted by Google

In Worte gefasst lauten die Zahlenergebnisse folgendermassen:

Der Schmelzpunkt des reinen, destillierten Schwefeldioxyds liegt bei -72.7^0. Faraday[1]) giebt denselben zu -76.1^0 an, während nach Mitchell (1841) die Flüssigkeit bei „ungefähr -79^0" erstarrt.

Durch Zusatz des Jodkaliums wird der Schmelzpunkt erniedrigt, jedoch ist bei einem Gehalt von 0·336 Molprozenten *KJ* das Maximum der Gefrierpunktserniedrigung erreicht, und durch Zusatz von 1·406 Mol *KJ* auf 100 Mole Lösung ist der Gefrierpunkt schon um 15.3^0 in die Höhe gerückt. Der kryohydratische Punkt liegt also in nächster Nähe vom Schmelzpunkt des reinen Lösungsmittels.

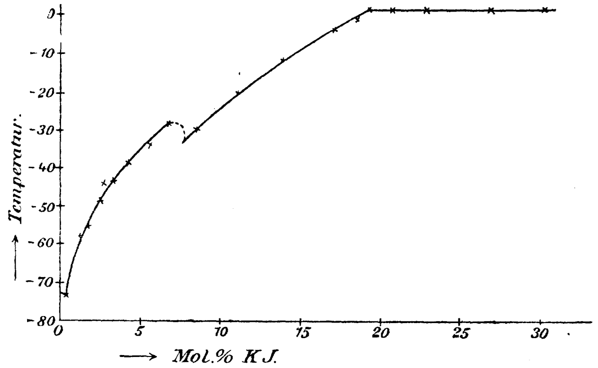


Fig 5

Durch weiteren Zusatz des Salzes steigt der Gefrierpunkt sehr rasch an. Dabei scheidet sich ein hellgelb gefärbtes krystallinisches Pulver in reichlichen Mengen aus. Die 7 Molprozente *KJ* enthaltende Lösung weist den höchsten Gefrierpunkt: -23.4^0 auf. Durch weiteren Zusatz des Salzes sinkt derselbe etwas, um weiter in einem langsameren Tempo wieder anzusteigen. Zugleich scheidet sich die feste Phase in grösseren rot gefärbten Krystallen aus.

Diese Erscheinungen deuten darauf hin, dass eine sehr schwefeldioxydreiche Verbindung des Kaliumjodids mit Schwefeldioxyd existenzfähig ist, deren Schmelzpunkt oberhalb -23.4^0 liegt, und deren Zusammensetzung in den Grenzen zwischen $KJ.13SO_2$ bis $KJ.16SO_2$ eingeschlossen sein muss.

Eine weitere Grenze des Steigens des Gefrierpunkts mit der Konzentration liegt bei einem Gehalt von 20 Molprozenten *KJ*, in Einklang mit den Bestimmungen mit Beckmannschem Thermometer, wobei ja die Bildung der Verbindung $KJ.4SO_2$ nachgewiesen worden war (siehe oben dritter Abschnitt).

[1]) Lieb. Ann. **121**, 168 (1862).

6. Versuche zur Darstellung der bei tiefen Temperaturen beständigen SO_2-Verbindung.

Zunächst wurden in kleinen zugeschmolzenen Röhrchen Probeversuche in der S. 437 beschriebenen Art angestellt. Die Röhrchen wurden einer Temperatur von — 60° ausgesetzt. Dabei zeigte sich, dass eine 15·7 %ige Lösung zum grössten Teil erstarrte, während eine 16·5 %ige vollständig fest wurde. Aus verdünnteren Lösungen schieden sich gelbe Krystalle in einer je nach der Konzentration wechselnden Quantität aus. In einigen Fällen bildeten sich zunächst die roten Krystalle, welche jedoch bei längerem Schütteln sich in die gelben verwandelten.

Zwecks der Analyse wurden in Röhrchen von der in Fig. 1 gezeichneten Form zwei Lösungen vorbereitet, deren eine rund 10, die andere 14 % KJ enthielt, und im Kältegemisch bei — 60° abgekühlt. Beim Schütteln bildeten sich reichliche Mengen der gelben Krystalle. Dieselben wurden auf die S. 439 beschriebene Weise von der Lösung getrennt und analysiert. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	1.	2.	Mittel
% KJ in der ursprünglichen Lösung	10 %	14 %	
% KJ in den Krystallen	14·11%	15·09%	14·60%
Verhältnis von $\frac{\text{Molen } SO_2}{\text{Molen } KJ}$	15·8	14·6	15·2

Die Zusammensetzung der bei niederer Temperatur beständigen Verbindung liegt daher zwischen den Formeln $KJ.14SO_2$ und $KJ.16SO_2$. Im Hinblick auf den Umstand, dass bei der Abtrennung der Krystalle die Mutterlauge naturgemäss nicht vollständig beseitigt werden konnte, demnach der KJ-Gehalt eher etwas zu niedrig ausgefallen sein dürfte, erscheint es berechtigt, dem zweiten Analysenwert den Vorzug zu geben, d. h. jene bei — 60° ausgeschiedenen gelben Krystalle als nach der Formel $KJ.14SO_2$ zusammengesetzt anzusehen.

Was die Natur der roten Krystalle betrifft, so könnten die letzteren ebensowohl ein neuer Typus (bezw. das Salz $KJ.4SO_2$), als auch eine isomorphe Form der analysierten Verbindung sein. Weitere Versuche sollen darüber Aufklärung liefern.

7. Gleichgewichte bei höherer Temperatur.

Gelegentlich der Versuche über die Leitfähigkeit bei der kritischen Temperatur[1]) wurde beobachtet, dass die meisten Salze beim Erwärmen ihrer Lösungen in Schwefeldioxyd sich schon unterhalb der kritischen

[1]) P. Walden und M. Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, **551** (1902).

Hosted by Google

Temperatur ausscheiden. Es bot sich hier die Gelegenheit dar, diese Erscheinung näher zu verfolgen.

Gewogene Mengen Jodkalium und Schwefeldioxyd wurden in dickwandige Röhren von 7 mm innerem Durchmesser und 10 cm Länge eingeschmolzen, mittels der aus Draht gebildeten Öse an einem Haken befestigt und in das Wasserbad hineingehängt, welches mit einem Rührwerk versehen und von einem Ostwaldschen Ofen geheizt wurde. Die Oberfläche des Wassers war mit einer Schicht Vaselinöl bedeckt. Eine dicke Scheibe sicherte den Beobachter vor einer etwaigen Explosion. Die beiden an den Enden des Röhrchens befestigten Fäden gestatteten, das Röhrchen umzukehren, ohne dasselbe aus dem Wasserbade herauszunehmen; auf diese Weise konnte der Inhalt durchmischt werden.

Erwärmt man eine Lösung von mittlerer Konzentration, so bemerkt man bei einer bestimmten Temperatur das Eintreten einer Trübung: in demselben Moment teilt sich die Lösung in zwei Schichten. Kühlt man das heterogen gewordene Gemisch unter Rühren ab, so wird es bei derselben Temperatur wieder homogen. Wir haben hier also ein System, welches bei Temperaturerhöhung entmischt wird, analog wie das System: Triäthylamin + Wasser[1]), bezw. Dimethylamin + Wasser[2]).

An eine direkte Bestimmung der Konzentration der beiden Schichten war natürlich, in anbetracht der verhältnismässig hohen Temperatur und der Flüchtigkeit des Lösungsmittels, nicht zu denken. Bekanntlich liefert uns aber eine Bestimmung der Temperatur des Heterogenwerdens verschiedener Gemische — nach Alexejeff[3]) — die Möglichkeit, dieselbe ohne direkte Analyse zu ermitteln. Denn zu jeder Temperatur (ausser der „kritischen") giebt es zwei kongruente Lösungen, welche bei derselben inhomogen werden; ihre Zusammensetzung zeigt uns die Konzentration der bei der gegebenen Temperatur im Gleichgewicht befindlichen Phasen an.

Erwärmt man das heterogen gewordene Gemisch noch weiter, so erscheinen an den Wänden prachtvoll ausgebildete gelbe würfelförmige Krystalle; gleichzeitig verschwindet eine der flüssigen Phasen, und wir haben wieder das Gleichgewicht fest-flüssig vor uns, nur bei einer entsprechend höheren Temperatur. Kühlt man wieder unter stetiger Vermischung des Inhalts ab, so verschwinden die Krystalle, und es erscheinen wieder die beiden flüssigen Schichten. Das Gleichgewicht ist

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, 679 (1899).
[2]) van't Hoff, Vorlesungen **1**, **41** (1898).
[3]) Ann. Chim. Phys. **28**, 305 (1886); vergl. van't Hoff, Vorles. **1**, 48 (1898).

Hosted by Google

also vollkommen umkehrbar. Nur ist die Temperatur der Ausscheidung und Auflösung der Krystalle weniger sicher zu bestimmen infolge von Übersättigungen, welche beim Gleichgewicht der flüssigen Phasen auf ein Minimum reduziert sind[1]).

Nach der Phasenregel von Gibbs[2]) muss dem Auftreten der neuen Phase: der würfelförmigen Krystalle, das Verschwinden eines Freiheitsgrades entsprechen, und da das System als ein kondensiertes[3]) vom Druck nur wenig abhängt, so ist es die Temperatur, welche durch das sich neu einstellende Gleichgewicht eindeutig festgelegt wird. Mit anderen Worten: das Auftreten der festen Phase muss in allen heterogen gewordenen Gemischen, unabhängig von deren Konzentration, bei ein und derselben Temperatur stattfinden, welche vom Druck nur in geringem Masse beeinflusst wird.

Anders steht es mit den verdünntesten und konzentriertesten Lösungen. Solche Lösungen werden beim Erwärmen nicht trübe und teilen sich nicht in zwei flüssige Schichten: bei ihnen muss also auch das Auftreten und Verschwinden der Krystalle, je nach der Konzentration, bei verschiedenen Temperaturen eintreten.

Die Zahlen stimmen mit diesen Forderungen der Theorie überein.

Tabelle 7.

Nr.	% *KJ*	Mol% *KJ*	Auftreten und Verschwinden zweier flüssiger Schichten		Mittelwert
7.	1·494	0·58	—	—	—
4.	3·465	1·72	87·5°	86·3°	86·9°
5.	5·207	2·08	82·7°	81·9°	82·3°
1.	5·630	2·25	—	—	81·6°
10.	6·981	2·81	79·9°	79·8°	79·8°
2.	9·309	3·81	—	—	77·5°
3.	15·73	6·70	—	—	78·8°
8.	16·49	7·58	78·5°	78·4°	78·4°
11.	24·47	11·28	—	—	89·3°
12.	30·87	14·78	—	—	—

Die Lösungen von der Konzentration 1·5% und 30·9% *KJ* trennen sich nicht in zwei flüssige Schichten: beide scheiden festes Salz (Jodkalium?) aus. Die Lösung von 24·5% *KJ* wird bei 89·3° heterogen, jedoch entspricht diese Erscheinung einem metastabilen Zustand, indem bei der Abkühlung die feste Phase unter Verschwinden einer der beiden flüssigen auftritt.

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, 699ff. (1899).

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, 114ff. (1896).

[3]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik; Ostwald, Lehrbuch 2^2, 154.

Hosted by Google

Aus der graphischen Darstellung (Fig. 6) der Resultate ergiebt sich folgende Zusammensetzung der beiden flüssigen im Gleichgewicht befindlichen Schichten.

Tabelle 8.

Temperatur	% *KJ* in der oberen Schicht	% *KJ* in der unteren Schicht
78°	8·5	15·0
80°	6·8	17·6
82_0	5·1	19·8
84°	4·5	21·1
86°	3·8	22·5
88°	2·7	24·0

Die Temperatur 77·3° ist also die kritische Temperatur, das 12%ige Gemisch ein kritisches Gemisch des Systems Jodkalium + Schwefeldioxyd[1]).

Tabelle 9.

Nr.	% *KJ*	Mol% *KJ*	Auftreten und Verschwinden der festen Phase		Mittelwert
7.	1·494	0·58	96·8°	96·1°	96·4°
4.	3·465	1·72	89·9°	85·3°	87·9°
5.	5·207	2·08	88·9°	85·0°	86·9°
1.	5·630	2·25	—	—	28·7°
10.	6·981	2·81	88·9°	85·1°	87·0°
2.	9·309	3·81	—	—	89·5°
3.	15·73	6·70	—	—	89·6°
8.	16·49	7·58	90·3°	84·5°	87·4°
11.	24·77	11·28	86·5	82·0°	84·2°
12.	30·87	14·78	84·3°	73·6°	78·9°
13.	32·48	15·66	81·4°	70·2°	75·3°
9.	42·23	21·98	—	—	—

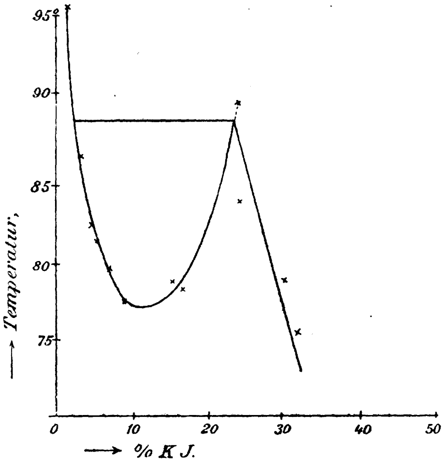


Fig. 6.

Es sei hier erwähnt, dass die Beobachtung — besonders in konzentrierten Lösungen — bedeutend dadurch erschwert wird, dass beim längeren Erwärmen die umkehrbare Reaktion Platz greift — wovon schon oben (S. 439) die Rede war; der dabei entstehende Niederschlag macht den Inhalt der Röhre undurchsichtig. Daher wurde jede Lösung möglichst bald nach der

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, 668 (1899).

Hosted by Google

Zubereitung untersucht und schnell auf eine der gesuchten nahe Temperatur gebracht, wonach die Erwärmung langsam bewirkt wurde.

Wie ersichtlich, ist die Temperatur, bei welcher die feste Phase mit den beiden flüssigen Phasen sich im Gleichgewicht befindet, innerhalb der Versuchsfehler konstant und beträgt im Mittel 88·1°. Ausserhalb des Existenzgebietes der beiden flüssigen Schichten ist sie verschieden, und zwar ist sie in verdünnteren Lösungen höher, in konzentrierteren niedriger.

Eine 42 %ige Lösung war bei Zimmertemperatur inhomogen und blieb es auch beim Erwärmen, ohne jedoch gänzlich zu erstarren. Daraus lässt sich schliessen, dass der zur Ausscheidung gelangende feste Körper jedenfalls nicht die Verbindung $KJ.4SO_2$ ist; denn da seine Löslichkeit bei hoher Temperatur — wie aus den Zahlen ersichtlich — nur sehr gering ist, so müsste in diesem Fall eine dermassen konzentrierte Lösung völlig fest werden. Wahrscheinlich ist der Bodenkörper reines Kaliumjodid, — befremdlich erscheint hierbei allerdings die Gelbfärbung desselben. —

Der Verlauf der Gleichgewichtskurve ist vollkommen den von Alexejew[1]) studierten Gleichgewichten zwischen Benzoësäure und Wasser ähnlich. Wenn also auch das oben mitgeteilte nichts prinzipiell Neues liefert, so ist es doch eine wünschenswerte Ergänzung unserer Kenntnisse vom System: $KJ + SO_2$, speziell der oberen Existenzgrenze der Lösungen von Jodkalium in SO_2.

8. Übersicht über die Gleichgewichte: fest-flüssig im System: $xKJ + ySO_2$.

Es sei noch einmal das oben Gesagte an der Hand der schematischen Zeichnung (Fig. 7) hier kurz und im Zusammenhang rekapituliert. Darin repräsentieren wieder die Abscissen — Mol % KJ, die Ordinaten — die entsprechenden Temperaturen.

Die Kurve AB ist die Gefrierkurve des Schwefeldioxyds; im Punkt B scheidet sich das Kryohydrat aus: festes Schwefeldioxyd mit der Verbindung $KJ.14SO_2$. Die Kurve BC stellt die Löslichkeit dieser Verbindung dar, der Punkt C ist ihr Schmelzpunkt. Der Ast CD entspricht dann der Schmelzpunktserniedrigung derselben durch weiteren Zusatz von Jodkalium. Der Punkt D ist ein zweiter kryohydratischer Punkt: hier krystallisiert ein Gemenge der Verbindung $KJ.14SO_2$ mit $KJ.4SO_2$. DE ist die Löslichkeitskurve der Verbindung $KJ.4SO_2$, — E ist ihr

[1]) Wied. Ann. **29**, 308 (1886); van't Hoff, Vorlesungen **1**, 48 (1898).

Schmelzpunkt. Längs der Geraden EF haben wir das Gleichgewicht der drei Phasen: $KJ.4SO_2$ flüssig, $KJ.4SO_2$ fest und KJ (oder eine schwefeldioxydärmere Verbindung). In dem von den Geraden EF und EG eingeschlossenen Gebiet haben wir Gemische von KJ mit der flüssigen Verbindung $KJ.4SO_2$, während links von der Geraden EG homogene Lösungen von KJ in SO_2 liegen. Das Stück GH stellt das Gleichgewicht zwischen den Lösungen und festem Kaliumjodid dar. Die Kurve

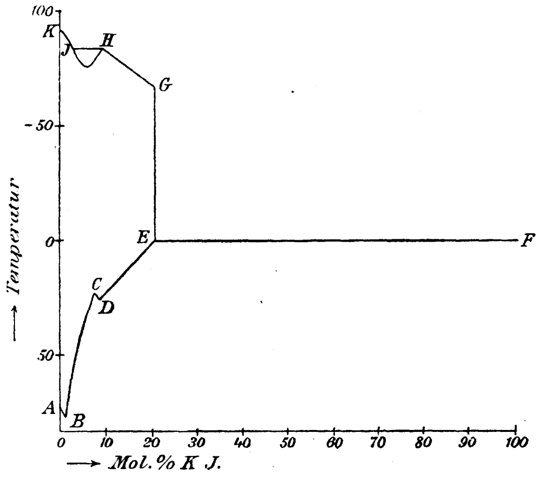


Fig. 7.

HJ stellt die obere Temperaturgrenze der Lösungen des Kaliumjodids dar, über welche hinaus die Trennung in zwei flüssige Schichten stattfindet, während oberhalb der Geraden HJ das feste Kaliumjodid zur Ausscheidung gelangt. Dasselbe findet auch auf dem Stück JK statt. Der Schnittpunkt dieses Kurvenstücks mit der Ordinatenaxe scheint unterhalb der kritischen Temperatur des reinen Schwefeldioxyds zu liegen. Somit ist das Gebiet homogener Lösungen durch $ABCDEGHJK$ eingeschlossen.

9. Verhalten der Schwefeldioxydverbindungen in wässeriger Lösung.

Der Umstand, dass Lösungen von Jodiden in Gegenwart von (wässeriger) schwefliger Säure eine Gelbfärbung annehmen, hatte A. Berg[1]) zu der Annahme einer dissociierbaren Verbindung dieser beiden Körper in wässeriger Lösung veranlasst, einer Annahme, welche Berg durch die oben erwähnte Studie von Péchard „vollkommen be-

[1]) Bullet. Soc. Chim. (3) **23**, 499 (1900).

stätigt findet". Dieser Beweisführung kann Volhard[1]) sich nicht anschliessen, da aus der Thatsache, dass Jodkalium und Schwefeldioxyd in sorgfältigst getrocknetem Zustande sich vereinigen, „es weder bewiesen, noch auch wahrscheinlich erscheint, dass sie in Gegenwart von Wasser oder gar in einer sehr verdünnten Lösung sich vereinigen."

In der ebenfalls oben erwähnten Arbeit von Fox[2]) ist nun die Frage durch die Heranziehung der physikochemischen Messmethoden zur Entscheidung gebracht worden, wobei die Änderung der Löslichkeit und elektrischen Leitfähigkeit der mannigfaltigen Salze in wässeriger Lösung durch den Zusatz des Schwefeldioxyds messend verfolgt und die Bildung und Existenz der komplexen Verbindungen vom Typus $K.(X.SO_2)$ nachzuweisen versucht wurde.

Die Beantwortung der Frage: wie sich die Schwefeldioxydverbindungen, deren Existenz im freien Zustande nachgewiesen wurde, in wässeriger Lösung verhalten, — bildet einen Teil der Frage, ob überhaupt derartige Verbindungen, zu denen auch die wohl untersuchten Hydrate gehören, auch in flüssiger Form vorkommen, oder ob ihre Existenz nur an die feste Formart geknüpft ist. Von manchen Forschern[3]) werden derartige Stoffe nicht als „echte chemische Verbindungen", sondern als „Krystallstrukturverbindungen" angesehen. Es scheint jedoch hier nur ein Unterschied des Grades, nicht der Art, zwischen diesen beiden Klassen vorzuliegen: die weiter unten mitgeteilten Versuche sind geeignet, an dem Beispiel der Schwefeldioxydverbindungen diese Ansicht zu bekräftigen.

A. Gefrierpunktserniedrigung.

Nach der Definition[4]) sind komplexe Salze solche, deren Ionen aus einem Einzelion und einem Neutralteil zusammengesetzt sind. Ein derartiges Zusammentreten zweier Stoffe zu einer Verbindung muss sich demnach in einer Verminderung des osmotischen Druckes kund geben und lässt sich bekanntlich durch Messung der Gefrierpunktserniedrigungen der einzelnen Stoffe und der Verbindung bequem und genau nachweisen. Zieht man noch in Betracht, dass das Schwefeldioxyd für sich mit Wasser die Ionen $H^{\cdot}$ und HSO_3', resp. SO_3'' liefert, so lässt sich eine nicht unbedeutende Differenz der Gefrierpunkte vermuten.

---

[1]) Bullet. Soc. Chim. (3) **23,** 673 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **41,** 458 (1902).

[3]) Sohncke, Entwickelung einer Krystallstruktur, Leipzig. — Küster, Jahrbücher der Chemie. — van't Hoff, Vorlesungen **2,** 140.

[4]) Bodländer und Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20,** 471 (1900).

Hosted by Google

Die Zubereitung der Schwefeldioxydlösungen von einem bestimmten Gehalt geschieht am bequemsten in der Weise, dass man in ein mit dicht schliessendem Stopfen und Glashahn versehenes und gewogenes Röhrchen eine passende Menge des flüssigen Schwefeldioxyds bringt, dessen Gewicht man durch vorsichtiges Öffnen des Hahns bequem auf 0·01 g einregulieren kann. Das Schwefeldioxyd wird dann in einen mit Wasser gefüllten Messkolben im langsamen Strom eingeleitet. Der Kolben befindet sich während dieser Operation in Eiswasser, und das Gasableitungsrohr ist dicht verschlossen. Zur Kontrolle wird noch nach der Beendigung des Einleitens und Auffüllung zur Marke die Lösung vorsichtig[1]) herauspipettiert, in eine Lösung von $NaHCO_3$ gegeben, und dann mit Jod titriert, da sich die schweflige Säure in saurer Lösung mit Jod nicht genau titrieren lässt[2]). Es zeigte sich in allen Fällen, dass kein Verlust während des Einleitens eingetreten war.

Die benutzten Salze: Kaliumjodid und Kaliumrhodanid, waren dieselben, welche zur Untersuchung der Leitfähigkeit im Schwefeldioxyd[3]) benutzt worden waren. Ihre Menge wurde aus einer Normallösung mit einer 1 ccm-Pipette dosiert.

Zur Vermeidung der Verdunstung und Oxydation wurde der von Beckmann[4]) empfohlene Gefrierapparat mit automatischem Platinrührer angewandt. In der That veränderte sich der Gefrierpunkt, wie zwei nacheinander ausgeführte Bestimmungen beweisen, während der Bestimmung höchstens nur um einige Tausendstel Grade.

Bewirkt das Schwefeldioxyd eine Gefrierpunktserniedrigung t_1, das Salz eine Erniedrigung t_2, so müssen beide zusammen bei derselben Konzentration — falls keine Einwirkung stattfindet — den Gefrierpunkt um $t_1 + t_2$ erniedrigen. Die nachstehenden Tabellen gestatten einen Vergleich der Werte $t_1 + t_2$ mit den thatsächlich beobachteten Erniedrigungen t.

Der Gang der Versuche ist aus den Tabellen ersichtlich. Zunächst wurden Lösungen des Schwefeldioxyds für sich untersucht.

Wie die unter „i“ angegebenen Werte beweisen, ist die schweflige Säure in wässeriger Lösung ziemlich stark dissociiert: $i = 1·20$ bis 1·32, was mit den Gefrierpunktsmessungen von Raoult[5]) und auch den Leitfähigkeitsbestimmungen von Ostwald[6]) im Einklang steht.

---

[1]) Mohr, Titriermethoden. [2]) Cl. Winkler, Massanalyse, 95 (1888).

[3]) Diese Zeitschr. **39,** 513 (1901). [4]) Diese Zeitschr. **21,** 239 (1896).

[5]) Ann. Chim. Phys. (5) **28,** 137 (1883).

[6]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **32,** 314 (1885); Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2,** 852 (1887).

Hosted by Google

Tabelle 10.

$SO_2 + H_2O$.

ccm $^1/_{10}$-n. SO_2 [1])-Lösung		ccm Wasser	t_1	$i = \frac{\text{Mol.-Gew. ber.}}{\text{Mol.-Gew. gef.}}$
10	+	—	0·245	1·32
10	+	1	0·222	1·32
10	+	2	0·202	1·31
10	+	3	0·188	1·32
10	+	4	0·169	1·28
ccm $^2/_{10}$-norm.[2]) SO_2-Lösung				
10	+	—	0·464	1·25
10	+	1	0·410	1·21
10	+	2	0·370	1·20
10	+	3	0·338	1·18
10	+	4	0·309	1·17
ccm $^4/_{10}$-norm.[3]) SO_2-Lösung				
10	+	—	0·888	1·20
10	+	1	0·786	1·17
10	+	2	0·707	1·15
10	+	3	0·638	1·12
10	+	4	0·589	1·11

Tabelle 11. $KJ + H_2O$.

ccm $^1/_1$-norm. KJ-Lösung		ccm Wasser	t_2
1	+	10	0·328
2	+	10	0·598
3	+	10	0·812
4	+	10	1·001

Tabelle 12. $KCNS + H_2O$.

ccm $^1/_1$-norm. $KCNS$-Lösung		ccm Wasser	t_2
1	+	10	0·330
2	+	10	0·590
3	+	10	0·809
4	+	10	0·993

Es folgen nun die Versuche mit Gemischen von $KJ + SO$.

Tabelle 13. $SO_2 + KJ + H_2O$.

ccm $^1/_{10}$-n. SO_2-Lös.		ccm $^1/_1$-n. KJ-Lös.	t	$t_1 + t_2$	Diff. $(t_1 + t_2) - t$
10	+	—	0·243	—	—
10	+	1	0·538	0·550	+ 0·012
10	+	2	0·774	0·800	+ 0·026
10	+	3	0·981	1·000	+ 0·019
10	+	4	1·163	1·170	+ 0·007

[1]) Titer der Lösung = 80·10 ccm $^1/_{10}$-n. J-Lösung.
[2]) Titer der Lösung = 40·01 ccm $^1/_{10}$-n. J-Lösung.
[3]) Titer der Lösung = 19·90 ccm $^1/_{10}$-n. J-Lösung.

Hosted by Google

ccm $^2/_{10}$-n. SO_2-Lös.		ccm $^1/_1$-n. KJ-Lös.	t	$t_1 + t_2$	Diff. $(t_1 + t_2) - t$
10	+	—	0·461	—	—
10	+	1	0·716	0·738	+ 0·022
10	+	2	0·943	0·968	+ 0·025
10	+	3	1·131	1·150	+ 0·019
10	+	4	1·286	1·310	+ 0·024
ccm $^4/_{10}$-norm. SO_2-Lösung					
10	+	—	0·880	—	—
10	+	1	1·072	1·114	+ 0·042
10	+	2	1·256	1·305	+ 0·049
10	+	3	1·416	1·450	+ 0·034
10	+	4	1·552	1·590	+ 0·038

Tabelle 14.

$SO_2 + KCNS + H_2O$.

ccm. $^1/_{10}$-n. SO_2-Lös.		ccm $^1/_1$-n. $KCNS$-Lös.	t	$t_1 + t_2$	Diff. $(t_1 + t_2) - t$
10	+	—	0·258	—	—
10	+	1	0·543	0·552	+ 0·009
10	+	2	0·781	0·792	+ 0·011
10	+	3	0·988	0·997	+ 0·009
10	+	4	1·163	1·162	— 0·001
ccm $^4/_{10}$-norm. SO_2-Lösung					
10	+	—	0·863	—	—
10	+	1	1·087	1·116	+ 0·029
10	+	2	1·276	1·297	+ 0·021
10	+	3	1·441	1·447	+ 0·006
10	+	4	1·564	1·582	— 0·018

Wie aus den Zahlen der letzten Spalte der Tabellen 13 und 14 zu ersehen ist, sind die Differenzen: $(t_1 + t_2) - t$ nicht erheblich, obwohl mit Sicherheit anzunehmen ist, dass sie ausserhalb der Versuchsfehler liegen. Sie nehmen mit steigendem Gehalt an SO_2 zu, sind aber vom Überschuss des Salzes wenig abhängig: ein analoges Verhalten beobachtete Calvert[1]) beim Zusammenbringen von Wasserstoffsuperoxyd mit Basen. Für Jodkalium sind die Differenzen grösser als für Kaliumrhodanid.

Es ist daraus zu schliessen, dass die Verbindungen des Schwefeldioxyds mit Salzen bei den angewandten Verdünnungen zum grössten Teil in die Komponenten zerfallen. Dieses Verhalten ist zum Teil dem Verhalten der Salze schwacher Säuren und schwacher Basen in wässeriger Lösung, also der Hydrolyse analog. Die Hydroxylionen des Wassers geben ihre Ladung an SO_2, unter Bildung von neutralem

[1]) Diese Zeitschr. **38,** 530 (1901); Bredig, Zeitschr. f. Elektrochem. **7,** 623 (1901).

Hosted by Google

Wasser, ab: $SO_2 + 2\,OH' = SO_3'' + H_2O$,

oder: $SO_2 + OH' = HSO_3'$.

Dem Verschwinden der OH'-Ionen muss eine Zunahme der Konzentration der Wasserstoffionen entsprechen, da:

$$C_{H^{\cdot}} \times C_{OH'} = \text{konst.}$$

Das Ergebnis steht mit den inzwischen erschienenen Leitfähigkeitsmessungen von Fox[1]) nicht im Widerspruch, da sich letztere auf höhere Konzentrationen des Salzes (von $^1/_2$—3-norm.) und grossen Überschuss von Schwefeldioxyd beziehen. Unter diesen Umständen wird der Zerfall des komplexen Salzes zurückgedrängt. Allerdings ist man vorläufig noch nicht im stande, den Grad des Zerfalls, weder aus Gefrierpunkts-, noch aus den Leitfähigkeitsmessungen, genau zu bestimmen.

B. Löslichkeitserhöhung.

Diese Frage ist nach der Untersuchung von Fox[2]) als erledigt zu betrachten. Da jedoch unsere Versuche, — welche vor Erscheinen und ohne Kenntnis der Foxschen Arbeit ausgeführt waren — nach einer etwas abweichenden Methode gemacht sind und ein anderes Konzentrationsgebiet, teilweise auch andere Stoffe umfassen, so sei es gestattet, ihre Ergebnisse hier kurz anzuführen.

Die Bestimmung der Löslichkeit geschah durch Wägung. Als zweckmässig erwiesen sich dabei Röhren in U-Form mit einem Glasstöpsel, welche mit getrockneten Glasperlen angefüllt und gewogen waren. Dann wurden 5 ccm der betr. Lösung hineingegossen und wieder gewogen; die Röhren wurden in den Thermostat hineingehängt und mit Schwefeldioxyd bis zur Gewichtskonstanz gesättigt, welches zwecks der Sättigung mit Wasserdampf vorher eine Waschflasche mit Wasser passieren musste. Ein regelmässiger, langsamer SO_2-Strom wurde aus einer kleinen mit destilliertem flüssigen Schwefeldioxyd gefüllten Flasche erhalten. Die Geschwindigkeit des Gasstromes betrug zwei Blasen pro Sekunde.

Die U-Röhren wurden immer nach vorheriger Befeuchtung und Abwischen gewogen[3]). Die ersten Versuche waren bei Zimmertemperatur, die übrigen alle in einem grossen Thermostaten bei 25° angestellt.

Zuerst wurden Versuche mit reinem Wasser angestellt, um sich

---

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 473 (1902).

[2]) Diese Zeitschr. **41**, 461 (1902).

[3]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch 111 (1893).

Hosted by Google

zu überzeugen, wie schnell und bis zu welchem Grade sich eine Gewichtskonstanz herstellen lässt:

Tabelle 15.

Löslichkeit von SO_2 in H_2O bei 25°. Barometerstand: 751 mm.

		1.		2.	
Tara		59·384 g		64·355 g	
+ H_2O		64·379	4·995 g H_2O	69·341	4·986 H_2O g
+ SO_2 nach	15′	64·622		69·621	
	30′	64·826	lösen	69·789	lösen
	45′	64·828		69·789	
	60′	64·828	0·449 g SO_2	69·789	0·448 g SO_2

Barometerstand: 746 mm.

Tara		57·335 g		59·886 g	
+ H_2O		62·318	4·983 g H_2O	64·869	4·983 g H_2O
+ SO_2 nach	15′	62·762		65·315	
	30′	62·761	lösen	65·315	lösen
	45′	62·762		65·316	
	60′	62·762	0·444 g SO_2	65·315	0·446 g H_2O

Man ersieht also, dass sich eine Gewichtskonstanz von 0·001 g unschwer erreichen lässt, und dass 30 Minuten unter den angegebenen Umständen zur Sättigung völlig genügen. Die vier Versuche ergaben die Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Wasser bei 25° und 760 mm Druck zu 0·0911, 0·0909, 0·0911, 0·0907 g SO_2 in 1 g H_2O, also im Mittel zu 0·0909 g oder 34·73 ccm (gemessen bei 25°), während Fox, in Übereinstimmung mit Schönfeld, 32·76 ccm gefunden hat. Die Differenz erklärt sich ungezwungen zu Gunsten der beiden letzteren Forscher: denn in den hier mitgeteilten Versuchen wurde einmal das Röhrchen mit Luft, das andere Mal mit Schwefeldioxyd gewogen; dieser Umstand vermehrt also das Gewicht und lässt die Löslichkeit grösser erscheinen. Diese Differenz bleibt jedoch in allen Versuchen, welche in gleichen Röhren und mit gleicher Füllung geschahen, konstant und beeinflusst somit, da es sich nur um die Bestimmmung der Differenzen der Löslichkeit handelt, das Resultat garnicht.

In der Tabelle 16 bedeutet v die Anzahl Liter, in welchen 1 Mol des Salzes gelöst ist, δ die Differenz der Löslichkeit in reinem Schwefeldioxyd und in der Salzlösung ($l_0 - l$) in Grammen, λ die molekulare Löslichkeitserhöhung, d. h. diejenige Erhöhung, welche durch 1 Mol des Salzes bewirkt wird $= \Delta . v . 1000$. Die eingeklammerten Werte geben die von Fox erhaltenen Zahlen an, welche durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{273}{298} \times 22{\cdot}4$ in Gramme umgerechnet sind.

Tabelle 16.

Zimmertemperatur (ca. 18°).

		1	1·5	2	4	8	Mittel
	v =	1	1·5	2	4	8	Mittel
KJ	δ =	0·0340	0·0243	0·0182	0·0105	0·0050	
	λ =	34·0	36·4	36·4	42·0	40·0	37·8
KCNS	δ =	0·0335	0·0237	0·0175	0·0090	0·0052	
	λ =	33·5	35·5	35·0	36·0	41·6	36·3

$t = 25°$.

	v =	1	2	4	8	Mittel
KJ	δ =	0·0296 (0·0314)	0·0133 (0·0154)	0·0071	0·0033	
	λ =	29·6	26·6	28·4	26·4	27·7
KCNS	δ =	0·0284 (0·0252)	0·0135 (0·0126)	0·0071	0·0035	
	λ =	28·4	27·0	28·4	28·0	27·9
RbJ	δ =	0·0344	0·0164	0·0085	0·0047	
	λ =	34·4	32·8	34·0	37·6	34·7
KCl	δ =	0·0078 (0·0086)	0·0042 (0·0043)	0·0024	0·0016	
	λ =	7·8	8·4	9·6	12·8	9·6
NaCl	δ =	– 0·0030 (– 0·0013)	– 0·0015 (– 0·0008)	– 0·0005	– 0·0004	
	λ =	– 3·0	– 3·0	– 2·0	– 3·2	– 2·8
KBr	δ =	0·0081 (0·0175)	0·0084 (0·0092)	0·0051	0·0022	
	λ =	18·1	16·8	20·4	17·6	18·2
Resorcin	δ =	0·0157	0·0077	0·0042	0·0024	
	λ =	15·7	15·4	16·8	19·2	16·8
$N(CH_3)_4J$	v =	4·59 [1]	9·18	36·72		
	δ =	0·0078	0·0032	0·0008		
	λ =	35·8	29·4	29·4		31·5

Die Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit den Foxschen gut überein. Die Löslichkeitserhöhung ist der Salzkonzentration annähernd proportional und nimmt in der Reihenfolge: *RbJ*, $N(CH_3)_4J$, *KJ*, *KCNS*, *KBr*, $C_6H_4(OH)_2$, *KCl*, *NaCl* ab; beim letzten Salz ist sie sogar negativ. Die Lösungen besitzen dieselbe Färbung, wie die Lösungen derselben Salze in reinem Schwefeldioxyd [2]): die Jodide sind intensiv gelb gefärbt, die Rhodanide grünlich, die Chloride und Bromide sind nahezu farblos. Dieses muss doch offenbar dahin gedeutet werden, dass die Farbe wesentlich von der Färbung des komplexen Anions herrührt; daneben ist jedoch wahrscheinlich, dass auch die nichtdissociierte Verbindung gefärbt ist, was in anbetracht der intensiven Färbung der festen Verbindung auch plausibel erscheint. Dadurch erklärt es sich, dass — wie Fox [3]) beobachtet hat — in Alkohol und Äther die Verbindungen gleich-

[1]) Kalt gesättigte Lösung.
[2]) Diese Zeitschr. **39,** 515 (1902).
[3]) Diese Zeitschr. **41,** 461 (1902).

falls, und zwar dunkler gefärbt sind. Auch das Resorcin liefert eine gelbe Lösung, welche der Farbe der Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd gleicht.

Würde man die Annahme machen, dass die Löslichkeitsvergrösserung total auf der Bildung komplexer Molekeln beruht, und dass die letzteren nicht gespalten sind, so würde sich für die am meisten absorbierenden Salze ihre Zusammensetzung zu $SO_2 . 2KJ$, $SO_2 . 2KCNS$ und $SO_2 . 2RbJ$ ergeben. Jedoch ist diese Annahme sicher nicht richtig, denn erstens spielt dabei der physikalische Einfluss des Mediums eine Rolle, zweitens auch die Dissociation, was aus der Veränderlichkeit der Löslichkeitserhöhung mit Druck und Temperatur hervorgeht. Fox schliesst aus der Thatsache, dass die Löslichkeitserhöhung sowohl der Salzkonzentration, wie dem Druck proportional ist, dass es sich hierbei um ein Gleichgewicht:

$$KJ.SO_2 \rightleftarrows KJ + SO_2$$

handelt; jedoch ist dieser Schluss nicht streng bindend, da infolge des von diesem Autor auch anerkannten Einflusses des Mediums ein Teil der Löslichkeitserhöhung physikalischer Natur ist, somit die Grösse $l_0 - l$ nicht der Konzentration des komplexen Salzes gleich gesetzt werden kann. Ausserdem gilt das Henrysche Gesetz auch für Ammoniak in Lösungen von Silbersalzen u. a.[1]), obwohl dort wahrscheinlich die Bildung von Stoffen anzunehmen ist, welche nach Formel $Ag(NH_3)_2X$ zusammengesetzt sind.

Schluss.

Die in der vorliegenden Arbeit nachgewiesenen Thatsachen hinsichtlich des Verhaltens von Schwefeldioxyd zu binären Salzen, im besonderen zu Kaliumjodid, gestatten, bezw. fordern einen Vergleich mit den Verhältnissen, wie sie das Ammoniak als Lösungs- und Ionisierungsmittel, sowie in seinen „Krystallammoniakverbindungen" zeigt, — beide, Ammoniak wie Schwefeldioxyd, haben sich ja als vorzügliche Lösungsmittel mit grosser ionisierender Kraft erwiesen, beide repräsentieren ungesättigte Verbindungen mit zwei freien Valenzen. Die Fähigkeit, bezw. das Bestreben des Ammoniaks, mit Salzen feste sogen. Krystallammoniakverbindungen zu liefern, ist seit langer Zeit beobachtet und daher relativ eingehend untersucht worden; namentlich die letzten Jahre haben eine Reihe von hervorragenden Arbeiten aufzuweisen, von denen einige hier genannt werden mögen, insofern sie auf die einfachsten Salztypen (binäre Salze) Bezug haben.

[1]) D. Konowalow, Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **31**, 910 (1899). — Bodländer und Fittig, Diese Zeitschr. **39**, 597 (1902).

In fester Form existieren z. B.:

$$\left.\begin{array}{l} LiCl.NH_3;\ LiCl.2NH_3;\ LiCl.3NH_3;\ LiCl.4NH_3 \\ LiBr.NH_3;\ LiBr.2NH_3;\ LiBr.3NH_3;\ LiBr.4NH_3 \end{array}\right\}\ \text{Bonnefoi}^{1)}.$$

Die erwähnten Lithiumhalogenide sind (bei Zimmertemperatur) dem Ammoniak gegenüber hygroskopisch.

Die Salze des Ammoniums (vornehmlich NH_4NO_3) können ebenfalls Ammoniak gegenüber hygroskopisch sein; das Ammonnitrat liefert hierbei die Diverssche Flüssigkeit und giebt in fester Form das Salz $NH_4NO_3.3NH_3$ (Kuriloff)[2].

Eine noch grössere Mannigfaltigkeit an festen Ammoniaksalzen kennen wir für die Silberhalogenide[3], z. B.:

$$AgX.3NH_3,$$
$$2AgX.3NH_3,$$
$$AgX.NH_3,$$
$$2AgX.NH_3.$$

Von besonderer Bedeutung ist ferner die Thatsache, dass die angeführten Salztypen auch in (wässerigen) Lösungen existieren, daher nicht bloss Krystall- und Doppelverbindungen, sondern wahre komplexe Salze repräsentieren. Es sei nur auf die inhaltsreichen Messungen von Bodländer und Fittig, Konowalow, Reychler[4]) verwiesen, welche unzweideutig dargethan haben, dass der Salztypus $AgX.(NH_3)_2$ in wässerigen Lösungen die Ionen $Ag(NH_3)_2^{\cdot}$ liefert, — desgleichen ist es wahrscheinlich, dass auch das Salz $AgX.3NH_3$ in Lösung existiert. Dass auch die Ammoniumsalze in wässeriger Lösung komplexe Ionen der Form $[NH_4.(NH_3)_n]^{\cdot}$ liefern, erscheint nahezu sichergestellt[5]. Konowalow[6]) leitet aus den bisherigen Thatsachen den Schluss ab, dass in den Lösungen ganz allgemein die Typen existieren: $MX.2NH_3$, $MX_2.4NH_3$, $MX_3.6NH_3$. —

---

[1]) Compt. rend. **124**, 771; **127**, 367; **130**, 1394 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **25**, 107 (1898); dazu Divers, Diese Zeitschr. **26**, 430 (1898). Über $NH_4Br.nNH_3$ vergl. Bakhuis Roozeboom, Rec. trav. Pays-Bas **4**, 361; **5**, 387 (1886).

[3]) Vergl. Bodländer und Fittig, Diese Zeitschr. **39**, 612 (1902).

[4]) Bodländer, Diese Zeitschr. **9**, 730 (1892); Bodländer und Fittig, Diese Zeitschr. **39**, 597 (1902); Konowalow, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **31**, 910. 985 (1899); Reychler, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 555 (1895); siehe auch Kuriloff, Bull. l'Acad. Imp. des Sc. de St. Pétersbourg **15**, 95 (1901).

[5]) Gaus, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 236. 250 (1900); Abegg, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 158 (1900); Dawson und McCrae, Journ. Chem. Soc. **77**, 1239 (1900); **79**, 493. 1069. 1072 (1901); Goldschmidt, Zeitschr. f. anorg. Chemie **28**, 97 (1901).

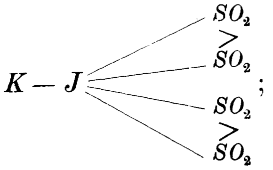
[6]) Konowalow, loc. cit. 921 ff.

Hosted by Google

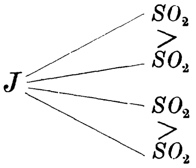
Im Verlauf unserer vorliegenden experimentellen Studie haben wir gesehen, dass auch das Schwefeldioxyd mehrere feste Salztypen bildet, und zwar: $KJ.14SO_2$, $KJ.4SO_2$; dass ausserdem noch SO_2-ärmere Verbindungen vorkommen, erscheint durchaus wahrscheinlich, umsomehr, als während der Untersuchung wiederholt uns Krystalle entgegengetreten sind, die diese Annahme nahe legten, und weil andererseits Péchard den Typus $KJ.SO_2$ isoliert haben will. In weiterer Analogie mit den Ammoniakverbindungen haben wir auch für das Schwefeldioxyd Angaben erbringen können, dass jene SO_2-reichen Verbindungen ebenfalls in Lösungen existenzfähig sind, und zwar in flüssigem Schwefeldioxyd, wobei sie komplexe Ionen liefern; dass diese komplexen Salze und Ionen auch in wässerigen Lösungen bestehen können, ergiebt sich aus den Untersuchungen von Fox.

In Anlehnung hieran entstehen zwei Fragen: 1. wie lassen sich die erhaltenen komplexen SO_2-Verbindungen nach der Valenzlehre deuten, und 2. in welchem Umfang können die von uns seinerzeit entdeckten Abweichungen hinsichtlich der i-Werte auf die Existenz jener komplexen SO_2-Verbindungen zurückgeführt werden?

Die erstere Frage lässt sich dahin beantworten, dass nur bei der Annahme eines mehrwertigen Jodatoms die Aneinanderkettung der SO_2-Molekeln durch mehr oder weniger wahrscheinliche Formelbilder ermöglicht werden kann, etwa durch:



hierbei wäre J fünf- und das S-Atom sechswertig. Ob und welche Bedeutung derartigen Formeln beizumessen ist, hängt wesentlich vom Geschmack des einzelnen ab. Bei der elektrolytischen Dissociation würde dann als Anion die komplexe Gruppe $(J.4SO_2)'$ oder:



auftreten.

Von grösserer Tragweite ist die andere Frage: inwieweit die Anomalien bei der Ermittelung der i-Werte — nach den osmotischen Methoden — auf die bewiesene Bildung und die wahrscheinliche Existenz der komplexen Verbindungen zurückgeführt werden können?

Hosted by Google

Da eine etwaige Verbindung der Molekeln des Lösungsmittels mit denen des zu geringer Konzentration gelösten Salzes keine Änderung der gelösten Molekelzahl, und daher auch keine des osmotischen Druckes der letzteren zur Folge hat, so gelangt sie auch nicht in den für die Steigerung des Siedepunktes, Erniedrigung des Gefrierpunktes etc. erhaltenen Zahlen zum Ausdruck[1]). Wenn wir[2]) daher seinerzeit, z. B. für Jodkalium in SO_2-Lösung, bei $v = 1$, resp. 16 Liter, das Molekulargewicht $M_{\text{gef.}} = 395$, bezw. 193, also erheblich zu hohe Molekulargrössen ($KJ = 166$) erhalten hatten, so können diese Daten uns keinen Aufschluss darüber geben, dass und ob diese Abweichungen gerade durch die Existenz jener komplexen SO_2-Verbindungen bedingt worden sind. — Die Frage nach den eigentlichen Ursachen[3]) müssen wir auch heute noch offen lassen. Mit den obigen Bemerkungen bezweckten wir nur darzuthun, dass der Nachweis der Existenz jener komplexen Molekeln das Dunkel über die seinerzeit gefundenen Abweichungen von den osmotischen Gesetzen leider nicht aufzuhellen vermag. —

Schliesslich rekapitulieren wir noch kurz die Summe des faktischen, von uns gefundenen Materials:

1. der Schmelzpunkt des reinen Schwefeldioxyds liegt bei $-72{\cdot}7^0$;

2. aus Lösungen des Kaliumjodids in Schwefeldioxyd krystallisiert unterhalb 0^0 eine gelbe Verbindung $KJ(SO_2)_4$, deren Natur eindeutig bestimmt und deren Schmelzpunkt zu $+0{\cdot}26^0$ festgestellt wurde;

3. bei tiefen Temperaturen (-60^0) scheidet sich eine gelbe SO_2-reichere Verbindung aus, deren Zusammensetzung der Formel $KJ(SO_2)_{14}$ entspricht, und deren Schmelzpunkt oberhalb -23^0 liegt;

4. dagegen ist es uns vorläufig nicht gelungen, die Bildung einer Verbindung $KJ(SO_2)$ durch Dampfdruckmessungen nachzuweisen;

5. es ist die obere Existenzgrenze der Lösungen von KJ in SO_2 durch die Untersuchung der Gleichgewichte bei höheren Temperaturen festgelegt worden;

6. in wässerigen Lösungen sind bei einer Verdünnung von 0·4-norm. die komplexen Verbindungen des Schwefeldioxyds — nach den Ergebnissen der Gefrierpunktsbestimmung — zum grössten Teil zerfallen;

7. in konzentrierteren (wässerigen) Lösungen der untersuchten Salze (mit Ausnahme des $NaCl$) ist das Schwefeldioxyd leichter löslich, als

---

1) Nernst, Theoretische Chemie, S. 262, 430 (1898).

2) Walden und Centnerszwer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 220 (1902).

3) Walden und Centnerszwer, loc. cit. 232 ff.

Hosted by Google

in reinem Wasser — was mit den Ergebnissen von Fox übereinstimmt;

8. das Schwefeldioxyd ist demnach, gleich den beiden anderen eingehend untersuchten ionisierenden Lösungsmitteln — Wasser und Ammoniak — befähigt, mit (binären) Salzen komplexe Verbindungen zu liefern;

9. diese komplexen SO_2-Verbindungen existieren, aller Wahrscheinlichkeit nach, auch in den Schwefeldioxydlösungen, und

10. das abnorme Verhalten der letzteren und die Widersprüche gegen die Forderungen der osmotischen Theorie lassen sich durch das Vorhandensein dieser komplexen SO_2-Salze in den Lösungen nicht beheben, und nach wie vor muss als wesentliche Ursache die Polymerie der Salzmolekeln herangezogen werden; —

11. zur Vereinfachung der Ausdrucksweise liesse sich, in Analogie mit den organischen Verbindungen, für diese neue Körperklasse der Name „Sulfone" anwenden; die Verbindung $KJ.4SO_2$ würde demnach Jodkaliumtetrasulfon heissen. —

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums,
5./18. Oktober 1902.

Hosted by Google

Über den amorphen Schwefel.

I. Der Einfluss des amorphen Schwefels auf den Gefrierpunkt des flüssigen Schwefels[1]).

Von

Alexander Smith und **Willis B. Holmes.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Die Beziehungen einerseits zwischen amorphem und flüssigem Schwefel und andererseits zwischen rhombischem und monoklinem Schwefel, oder einem der letzten Formen und flüssigem Schwefel sind grundverschieden. Die beiden krystallinischen Varietäten zeigen einen in der Nähe von 96° (Reicher, 95·4°; Gernez, 97·6°) liegenden Übergangspunkt, derart, dass oberhalb desselben die eine Art und unterhalb desselben die andere Art nicht fortdauernd beständig ist. Zwischen dem monoklinen, bezw. rhombischen und dem flüssigen Schwefel bestehen ähnliche Beziehungen. Die entsprechenden Übergangs(schmelz)-punkte sind 120° (Brodie; Gernez giebt 117·4° an), resp. 114·5° (Brodie). Die aus beiden entstehenden Flüssigkeiten sind identisch.

Der amorphe Schwefel wird dagegen während der Erhitzung des flüssigen Schwefels gebildet, und zwar in Mengen, welche mit der Temperatur regelmässig zunehmen. Nach Berthelot[2]) wird ein Grenzgehalt bei 170° beinahe erreicht. Nach vorläufigen Versuchen wächst die Menge des amorphen Schwefels von 130—220° beständig. Erst zwischen 220—448° scheint sie ziemlich konstant (über 30 %) zu sein. Nach Küster[3]) übersteigt der bei 448° gefundene Gehalt an amorphem Schwefel nicht 34·2 %. Es scheint daher, dass die beiden Körper durch ein langes Temperaturintervall hindurch nebeneinander bestehen können. Diese Thatsachen weisen auf den Schluss hin, dass amorpher und flüssiger Schwefel chemisch verschieden sind, und dass zwischen den beiden Formen ein chemisches Gleichgewichtsverhältnis sich herstellt[4]). Es wird auch durch die Versuche von Küster und

---

[1]) Der Royal Society of Edinburgh vorgelegt am 2. Juni 1902.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **71**, 360.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 369; diese Zeitschr. **29**, 337 (1899).

[4]) Schaum, Lieb. Ann. **308**, 18; diese Zeitschr. **33**, 382 (1900).

Hosted by Google

Schaum gezeigt, dass die Menge des amorphen Schwefels sich beim langsamen Abkühlen vermindert, obschon ein Rückgang bis auf einige wenige Prozente herunter eine beträchtliche Zeit in Anspruch nimmt. So dauerte bei einem Versuch Schaums[1]) der Rückgang auf das Minimum ungefähr 45 Minuten. Die Umwandlung darf in der That als eine umkehrbare Reaktion von mässiger Geschwindigkeit angesehen werden und wird durch die Gleichung:

$$S\,(\text{flüssig, löslich}) \rightleftarrows S\,(\text{flüssig, amorph})$$

ausgedrückt. Da die Menge amorphen Schwefels durch Temperaturerhöhung zunimmt, und beim Abkühlen abnimmt, muss die Umwandlung in amorphen Schwefel endotherm sein.

Genauere quantitative Bestimmungen der Beziehungen zwischen flüssigem und amorphem Schwefel versprachen, ihr eigentliches Wesen weiter aufzuklären und genauer zu fixieren. In der vorliegenden Abhandlung geben wir die ersten Ergebnisse einer daraufhin gerichteten Untersuchung. Die Veränderlichkeit des Gefrierpunkts des flüssigen Schwefels, welche nach Gernez[2]) mit Variationen in Bezug auf Grad und Dauer der vorher an dem Schwefel vorgenommenen Erhitzung zusammenhängen, schien der quantitativen Beobachtung am leichtesten zugänglich zu sein und zugleich die lehrreichsten Ergebnisse zu versprechen. Es war sogar nicht unwahrscheinlich, dass es sich herausstellen würde, dass der Gefrierpunkt an und für sich nur von den Mengen des im Moment des Gefrierens anwesenden amorphen Schwefels abhängig ist, und dass nur diese Mengen durch die Vorbehandlung in einer komplizierten Weise beeinflusst werden. Mit anderen Worten, es war zu erwarten, dass der amorphe Schwefel sich wie ein fremder Körper[3]) verhalten und den Gefrierpunkt des Lösungsmittels, des löslichen Schwefels, erniedrigen würde. In diesem Falle sollten die Erniedrigungen unter einen bestimmten Punkt, den wahren Gefrierpunkt des reinen Schwefels, dem Raoultschen Gesetz gemäss, den Mengen des gelösten Materials direkt proportional sein.

Sollte diese Erwartung sich erfüllen, so läge der Weg offen zur Bestimmung des Molekulargewichts des amorphen Schwefels in flüssigen

---

[1]) Loc. cit. Seite 26.

[2]) Compt. rend. **82**, 1152. Siehe auch Brodie, Phil. Mag. (4) **7**, 439 und Schaum, loc. cit. Seite 20.

[3]) Küster hat gezeigt (loc. cit. Seite 370), dass der amorphe Schwefel nicht nur von Schwefelkohlenstoff gelöst wird, sondern auch zum Teil durch freiwilliges Verdunsten des Lösungsmittels wieder erhalten wird. Die amorphe Abart ist daher unzweifelhaft befähigt, auch in Lösung als ein von gewöhnlichem Schwefel verschiedener Körper zu bestehen.

Hosted by Google

Schwefel gelöst, dem einzigen Lösungsmittel in dem er überhaupt leicht löslich ist. Vermittelst des von van't Hoff festgestellten Verhältnisses, $\Delta_M = \frac{0.02\, T^2}{q}$, wäre nämlich, aus der bekannten Schmelzwärme (q) und dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels auf der absoluten Skala (T), die molekulare Erniedrigung (Δ_M) zu erhalten. Durch Vergleichung mit den von bekannten Mengen amorphen Schwefels hervorgebrachten Erniedrigungen, wäre das Molekulargewicht dann zu berechnen. Die nachfolgende Darstellung unserer Ergebnisse zeigt, dass alle diese Erwartungen erfüllt worden sind.

Die Versuchsmethode.

Der von uns gebrauchte Schwefel war der reine Kahlbaumsche, der durch Umkrystallisieren aus reinem Schwefelkohlenstoff noch weiter gereinigt wurde. Derselbe war in dem kalten Lösungsmittel vollständig löslich. Zu jedem Versuch wurden ungefähr 38 g angewendet.

Die Gefrierpunkte wurden mittels eines Beckmannschen Thermometers bestimmt, das nachher mit einem geaichten Platinwiderstandsthermometer verglichen wurde[1]). Der Schwefel befand sich in einem Gefrierrohr, welches mit einem umgebendem Luftmantel in ein Glycerinbad gestellt wurde. Die Temperatur dieses Bades konnte durch einen Thermostaten und Rührapparat genügend konstant gehalten werden. Die Temperatur dieses Bades wurde jedesmal so eingestellt, dass sie ungefähr 4° unter dem erwarteten Schmelzpunkt lag. Zum Schmelzen des Schwefels wurde ein anderes Glycerinbad, oder zur Erreichung von sehr niedrigen Schmelzpunkten die direkte Flamme benutzt. Durch Änderung der Höhe und der Zeit der Erhitzung konnte die Menge des gebildeten amorphen Schwefels geändert werden. Die dadurch erreichte Konzentration des amorphen Schwefels brauchte nicht bestimmt zu werden, weil dieselbe nach dem Überbringen des Rohrs in das Gefrierbad beständig abnahm Während des Gefrierens wurde wie gewöhnlich gerührt, aber trotzdem trat eine Überkühlung von 0·2—0·4° ein. Es wurde jedoch dafür keine Berichtigung angebracht, weil eine Probeberechnung zeigte, dass selbst grösseren Überkühlungen ein Gefrieren von weniger als 1 °/₀ des Lösungsmittels entsprach und die hierdurch eingebrachten Unsicherheiten wahrscheinlich nicht grösser waren als diejenigen, welche mit den anderen Messungen verbunden waren. Nach der Ablesung des Gefrierpunkts wurde der Inhalt des Rohrs sofort in eine kalte Porzellanschale

[1]) Wir verdanken Herrn Frank B. Jewett im hiesigen physikalischen Institut die sehr genaue Ausführung dieser Vergleichung.

Hosted by Google

gegossen, wo die Masse sofort erstarrte. Am nachfolgenden Tage wurde die Masse fein gestossen und gesiebt und drei Portionen von je 10 g wurden in gewogene Auszugshülsen gebracht und mit kaltem Schwefelkohlenstoff nacheinander im Soxhletschen Apparat extrahiert. Je fünf Füllungen des Apparats genügten zur vollständigen Auslösung des löslichen Schwefels in einer Probe. Das Mittel der drei Bestimmungen, welche selten mehr als 0·5 % voneinander abwichen, wurde zur Berechnung der Resultate gebraucht.

Die Verschiebung der Extraktion auf den nächsten Tag war zum Festwerden des amorphen Schwefels nötig. Bei unmittelbarer Behandlung liessen Proben, welche mehr als die kleinsten Mengen des amorphen Körpers enthielten, ölige Tropfen von amorphem Schwefel durch die Hülse in messbaren Mengen hindurchgehen. Die Ausführung einer Korrektion wegen der Löslichkeit des amorphen Schwefels in Schwefelkohlenstoff wird weiter unten beschrieben.

Bei dieser Versuchsmethode wurden drei mögliche Schwierigkeiten vorausgesehen: Erstens war zu befürchten, dass der Rückgang des amorphen Schwefels, während der Ablesung des Gefrierpunktes zu schnell sein würde, um genaue Messungen überhaupt möglich zu machen. Diese Befürchtung erwies sich aber als grundlos. Nachdem das Gefrieren einmal angefangen hat, stieg der Quecksilberfaden schnell und kam dann scharf zur Ruhe. Derselbe blieb beim höchsten Punkte längere Zeit stehen und endlich, wegen zunehmender Konzentration der Lösung infolge des Ausfrierens des löslichen Schwefels, ging der Faden langsam zurück. Wenn bei den Gefriertemperaturen der amorphe Schwefel, die gelöste Substanz, sich genügend schnell in löslichen Schwefel zurückverwandelt hätte, um seine Konzentration messbar zu verkleinern, so hätte ein beständiges Ansteigen des Fadens stattfinden müssen, und es wäre überhaupt kein bestimmter Gefrierpunkt zu beobachten gewesen. Thatsächlich scheint die Rückverwandlung in gewöhnlichen Schwefel zu langsam zu sein, um irgend einen nachweisbaren Einfluss auf die Gefriertemperatur ausüben zu können, während der zur Ablesung nötigen kurzen, sich auf 1—2 Minuten belaufenden Zeit.

Zweitens war es wohl denkbar, dass in der Zeit zwischen der Ablesung des Thermometers und dem vollständigen Abkühlen des Schwefels eine merkliche Abnahme des amorphen Schwefels stattfinden könnte. Es ist jedoch dazu zu bemerken, dass die Geschwindigkeit des Rückganges in löslichen Schwefel bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes, z. B. gegen 130°, leicht wahrnehmbar sein könnte und bei der Schmelztemperatur, d. h. gegen 117°, unmerklich werden könnte, da

Hosted by Google

gerade Reaktionsgeschwindigkeiten manchmal grosse Änderungen durch relativ kleine Temperaturverschiebungen erfahren. Um den Einfluss einer plötzlichen Abkühlung zu prüfen, wurde eine Reihe von Versuchen gemacht, wobei der Rohrinhalt auf gestossenes Eis gegossen wurde. Die Mengen amorphen Schwefels wurden dadurch nicht erhöht. Die Resultate waren aber weniger regelmässig und wir führten die Hauptversuche in der oben beschriebenen Weise aus.

Nach den Behauptungen vieler Handbücher, sowie den Äusserungen mancher Chemiker könnte man glauben, dass der Rückgang in löslichen Schwefel sich in wenigen Stunden vollzöge. Mehrere in der Litteratur vorkommende Angaben stimmen aber mit dieser Meinung nicht überein. So soll nach Berthelot[1]) reiner amorpher Schwefel innerhalb eines Jahres eine weitgehende Rückverwandlung erfahren, welche aber erst nach mehreren Jahren wesentlich vollständig wird. Bei unseren Versuchen war es aber wohl denkbar, dass die Anwesenheit einer grösseren, innig zusammengemischten Menge löslichen Schwefels die Umwandlung beschleunigen würde. Wir machten daher mehrere auf die Aufklärung dieses Punktes gerichtete Versuche, wovon folgende erwähnt werden sollen. Eine 2·8 % amorphen Schwefel enthaltende Probe wies nach zehnstündigem Erhitzen auf 70° noch 0·57 % auf, dagegen nach ähnlicher Behandlung auf 100° gar keinen. Eine grössere Menge, welche amorphen Schwefel enthielt, wurde in einer Flasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt, wobei es mehrmals zwischen dem 5. März und dem 19. Juli vorkam, dass die Temperatur 30° erreichte. Die gefundenen Mengen amorphen Schwefels, ohne Korrektion für die Löslichkeit des letzteren, sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Datum der Analyse	Gef. in 10 g	Mittel
1. Februar	{ 0·696 0·688	0·692
10. Februar	{ 0·680 0·682	0·681
5. März	{ 0·675 0·679	0·677
19. Juli	{ 0·639 0·638	0·638

Beiläufig zeigen diese Messungspaare die ziemlich genaue Übereinstimmung, welche bei gleichzeitig ausgeführten Analysen nach der Extraktionsmethode zu erreichen ist.

Die dritte Schwierigkeit in der Methode, welche in der Löslichkeit

[1]) Compt. rend. **44**, 313 378.

des amorphen Schwefels in Schwefelkohlenstoff gesehen wurde, konnte nur durch angemessene Korrektion überwunden werden. Da während des Extrahierens das System keine Gelegenheit hat auch nur entfernt das Gleichgewicht zu erreichen, lag es auf der Hand, dass der gelöste Anteil amorphen Schwefels je nach der überhaupt vorhandenen Menge verschieden sein würde. Kleinere, durch eine grosse Masse löslichen Schwefels sehr fein verteilte Mengen dürften verhältnismässig grössere Verluste durch das Lösen erleiden. Es wurde daher eine Reihe von sehr innig gemengten Mischungen der beiden Arten in verschiedenen Verhältnissen bereitet und die Löslichkeit des amorphen Schwefels bestimmt. Der hierzu benützte amorphe Schwefel wurde durch eine Behandlung dargestellt, in welcher Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff, Zerkleinerung des Rückstandes und Sieben durch ein sehr feines Sieb mehrmals nacheinander ausgeführt wurden, bis eine Probe ein Minimum der Löslichkeit zeigte. Die Extraktion der Mischungen, die aus so dargestelltem amorphen und krystallisierten Schwefel bereitet worden waren, wurde gerade so ausgeführt wie oben bei der Untersuchung des zur Gefrierpunktsbestimmung gebrauchten Schwefels beschrieben worden ist. In der nachfolgenden Tabelle steht in der ersten Spalte der angewendete Gehalt an amorphem Schwefel, in der zweiten das Gewicht des nach fünfmaliger Extraktion von 10 g der Mischung ungelöst gebliebenen amorphen Schwefels, in der dritten die durch Abzug des Gewichtes des ungelöst gebliebenen amorphen Schwefels von dem angewendeten Gewicht ermittelte Menge, die in dem Schwefelkohlenstoff gelöst war, in der vierten die gelöste Menge amorphen Schwefels in Prozenten der ganzen angewendeten Menge dieser Substanz.

Gehalt an amorph. Schwefel	Gewicht des amorphen Schwefels hinterlassen von 10 g Mischung	Gewicht an amorph. Schwefel gelöst	% des amorphen Schwefel gelöst
0·02	0·174	0·026	13
0·03	0·266	0·034	11·33
0·04	0·358	0·042	10·5
0·06	0·546	0·054	9
0·16	1·504	0·096	6
1·00	9·531	0·469	4·7

Aus den Zahlen ersieht man sofort, dass in den verdünnteren Mischungen die gelösten Mengen verhältnismässig grösser sind, indem bei reinem amorphen Schwefel 4·7 % und bei einem Gehalt von 2 % 13 % davon gelöst wird. Nun ist es wohl unmöglich, durch noch so sorgfältiges Zusammenreiben einen den natürlichen Mischungen auch entfernt ähnlichen Zustand der innigen Vermischung zu erreichen. Es

Hosted by Google

müssen die gemessenen Löslichkeiten, besonders bei den verdünnten Mischungen, wohl etwas hinter denjenigen stehen, welche natürliche Mischungen derselben Zusammensetzung aufgewiesen hätten. Die zur Berichtigung der bei den Gefrierversuchen gefundenen Mengen amorphen Schwefels zugezählten Gewichte sind daher wahrscheinlich durchweg zu klein.

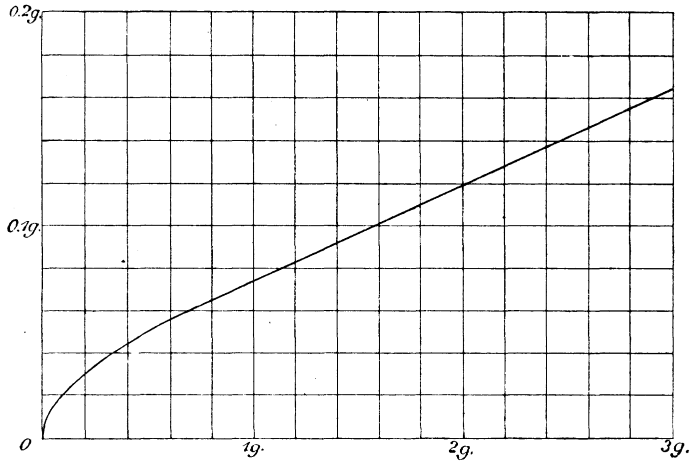


Fig. 1.

Die Kurve (Fig. 1) zeigt die Berichtigungsmethode an. Die von je 10 g der obigen Mischungen hinterlassenen Mengen amorphen Schwefels (Spalte 2) sind auf der horizontalen Axe aufgetragen, und die entsprechenden Mengen gelösten amorphen Schwefels (Spalte 3) auf der vertikalen Axe. Da bei sämtlichen Versuchen die Resultate der Extraktionen auf Mengen von genau 10 g umgerechnet wurden, war es nur nötig, das in einer solchen Probe als Mittel gefundene Gewicht mit der Kurve zu vergleichen, um die dabei gelöste Menge sofort ablesen zu können. Die Summe dieser Zahlen war das verlangte Resultat, — die in dem verwendeten Schwefel im Moment des Gefrierens vorhandene Menge amorphen Schwefels. Diese Menge ist angegeben in Grammen amorphen Schwefels gelöst von und gefunden in je 100 g löslichen Schwefels.

Der Gefrierpunkt des Schwefels und dessen Gehalt an amorphem Schwefel.

Die beigefügte Tabelle enthält die Resultate sämtlicher Messungen von zwei Versuchsreihen. Den neunten Versuch der ersten Reihe müssen wir verwerfen wegen eines nach Abschluss der Beobachtungen nicht mehr erklärlichen Fehlers; die gefundene Menge amorphen Schwefels

scheint kleiner zu sein als in einer Probe (Nr. 8), welche einen höheren Gefrierpunkt besass. Die zweite Reihe umfasste nur vier Messungen. Nach deren Ausführung wurde mehrmals versucht, Beobachtungen zu erzielen an Proben, in welchen noch grössere Mengen amorphen Schwefels dem Rückgang während des Abkühlens entgangen waren, und welche entsprechend niedrigere Gefrierpunkte zeigten. Von diesen war nur ein Versuch (Nr. 5) erfolgreich. Um übermässiges Abkühlen und stellenweises Gefrieren zu verhüten, musste nämlich mit dem Abkühlen sorgfältig vorgeschritten werden, und es verschwand notwendig immer der Hauptteil des gebildeten amorphen Körpers. In der zweiten Spalte steht der Gefrierpunkt (t), und in der dritten die Menge des gefundenen amorphen Schwefels. Die Mengen des letzteren sind wie oben angegeben berichtigt und so umgerechnet, dass die gegebenen Zahlen die in 100 g löslichen Schwefels gelösten Mengen amorphen Schwefels vorstellen.

	Versuch	t	Amorph. Schwefel
Erste Reihe:	1	118·35	0·711
	2	118·29	0·724
	3	118·27	0·738
	4	118·245	0·761
	5	118·22	0·810
	6	118·12	0·842
Mittel von	1—6	118·25	0·764
	7	117·10	1·546
	8	116·20	2·251
	(9)	(116·00)	(1·705)
	10	115·24	3·100
	11	114·43	3·716
Zweite Reihe:	1	117·33	1·457
	2	116·53	1·932
	3	114·84	3·378
	4	113·90	4·086
	5	112·45	5·291

Um die Bedeutung der Resultate übersichtlicher zu machen, sind die Ergebnisse beider Reihen graphisch in Fig. 2 angegeben. Die Gefrierpunkte sind auf der vertikalen Axe, und der entsprechende Gehalt amorphen Schwefels ist nach rechts eingetragen. Das Zusammenfallen der Punkte in eine gerade Linie zeigt sofort, dass die Erniedrigung der Menge des gelösten Körpers proportional ist, wie bei allen wahren Lösungen. Die Verlängerung dieser Linie nach rückwärts giebt als Schnittpunkt mit der Temperaturaxe den Punkt 119·25°, welcher dem

Hosted by Google

Gefrierpunkt beim Nullwerden des gelösten Körpers entspricht. Dies ist somit der Schmelzpunkt des reinen monoklinen Schwefels[1]).

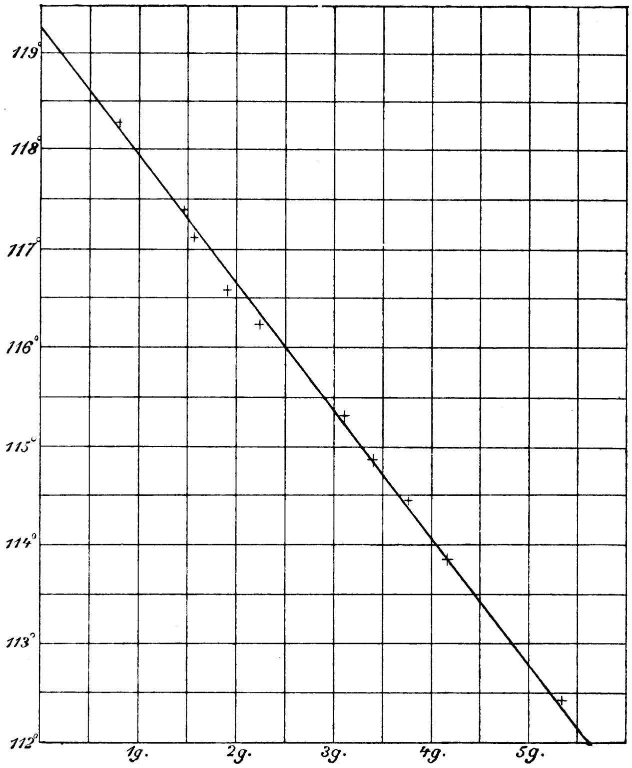


Fig. 2.

Das Molekulargewicht des amorphen Schwefels.

Die Bestimmung dieser Konstante ist schon einmal[2]) früher versucht worden und hat zu dem Ergebnis geführt, dass sie derjenigen der löslichen Schwefelarten gleich ist. Gegen die benutzte Methode ist aber viel einzuwenden, und der gezogene Schluss ist daher sehr unsicher

[1]) Gernez giebt 117·4° und Brodie 120° als den Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels an. Im Laufe weiterer Versuche, die in einer zweiten Mitteilung niedergelegt werden sollen, ist es uns gelungen, geschmolzenen Schwefel beinahe frei von der amorphen Substanz zu bekommen. Nach zwei Bestimmungen erstarrte dieser bei 119·165° und 119·17°. Diese Proben, schnell gekühlt und mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, hinterliessen nur die kleinsten, ganz unkorrigierbaren Mengen des amorphen Körpers. Nach unserer Kurve entspricht 119·17° einem Gehalt von 0·05 g in 100 g löslichem Schwefel. Diese Beobachtungen unterstützen kräftig den Schluss, dass der reine Körper bei 119·25° schmilzt.

[2]) Gloss, Journ. Phys. Chem. 2, 421.

gewesen. Unter Benutzung von Phosphor als Lösungsmittel wurden von der amorphen und den beiden krystallinischen Varietäten gleiche Gefrierpunktserniedrigungen bewirkt. Unter Bezugnahme der Schmelzwärme wurde die Formel S_{10} erhalten. Eine unausweichbare Regel bei ähnlichen Versuchen wurde jedoch nicht beachtet, indem die Lösungen durchweg zu konzentriert waren (14 und 17 %). Das Lösungsmittel wurde unglücklich gewählt angesichts der bekannten Neigung zur chemischen Einwirkung der beiden Substanzen. Endlich ist es nicht bewiesen worden, dass der amorphe Schwefel wirklich als solcher in Lösung geht. Bei 27° (der Temperatur der Versuche) ist der gewöhnliche Schwefel allein stabil und ohne direkten Beweis würde man am ehesten glauben, dass nur eine Lösung davon gebildet wurde[1]). Nichts anders als die Wiedergewinnung des amorphen Schwefels nach dem Versuch, konnte die beiden letzten Einwürfe beseitigen. Von einer solchen Vorsichtsmassregel ist aber nichts angegeben.

In der nachfolgenden Tabelle finden sich die Resultate der beiden obigen Messungsreihen angegeben; die erste Spalte enthält die Erniedrigung unter 119·25° ($\Delta_{beob.}$), und die zweite diejenige, welche 32 g, ein Atomgewicht, gelöst in 100 g löslichen Schwefels (Δ_{at}) bewirken würde. Die erste Angabe der ersten Versuchsreihe ist das Mittel der Beobachtungen 1—6 (Seite 476). Die anderen entstehen der Reihe nach aus den anderen Beobachtungen unter Fortlassen der Nr. 9.

Erste Reihe.		Zweite Reihe.	
$\Delta_{beob.} = 119·25° - t$	Δ_{at}	$\Delta_{beob.} = 119·25° - t$	Δ_{at}
1·00	41·9	1·92	41·9
2·16	44·7	2·72	45·0
3·05	43·4	4·41	41·8
4·01	41·4	5·35	41·9
4·82	41·5	6·80	41·1
	Mittel 42·6		Mittel 42·3

Die atomige Erniedrigung sollte konstant sein, und in der That stimmen die Mittel der beiden Versuchsreihen innerhalb der Fehlergrenze miteinander gut überein. Der Mittelwert der atomigen Erniedrigung sämtlicher Versuche ist 42·5°. Die molekulare Erniedrigung wird aus der van't Hoffschen Formel:

[1]) Die Annahme, dass der amorphe Schwefel sich ohne Veränderung auflöste, wird ganz besonders verdächtig gemacht durch Beobachtungen, welche in einer späteren Abhandlung beschrieben werden sollen. Wir finden nämlich, dass fremde Körper einen sehr grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion $S \rightleftarrows S$ ausüben. Siehe hierüber eine vorläufige Mitteilung in den Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2992 (1902).

Hosted by Google

$$\Delta_M = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{q}$$

berechnet, wo T der Gefrierpunkt des Lösungsmittels ($119{\cdot}25 + 273^0$), und q die Schmelzwärme desselben (9·368)[1]) bedeuten. Aus diesen Zahlen bekommt man $\Delta_M = 328$. Teilt man diese Zahl durch die atomige Erniedrigung, so erhält man **7·75**. Dieser Wert stellt die Zahl der im Molekül enthaltenen Atome dar. Wie vorher erklärt worden ist, sind die erhaltenen Mengen des amorphen Schwefels sicher etwas zu niedrig und daher ist die atomige Erniedrigung sicher etwas zu gross gefunden worden. Man darf also ohne Bedenken schliessen, dass das Molekül acht Atome enthält. Die Umwandlung wird daher durch die Gleichung:

$$S_x \text{ (flüssig, löslich)} \rightleftarrows \frac{x}{8} S_8 \text{ (gelöst, amorph)}$$

ausgedrückt.

Zum Vergleich mit früheren Bestimmungen der Molekulargrösse der verschiedenen Arten Schwefel unter verschiedenen Umständen, sei folgendes erwähnt. Messungen der Dampfdichte des Schwefels, unter reduziertem Druck bei niedrigen, unter dem Siedepunkt liegenden Temperaturen, gaben Resultate, welche unweit von S_8 lagen. So fanden Bleier und Kohn[2]) 7·85 Atome im Molekül als Maximum, und Biltz und Preuner[3]) nach dem Dumasschen Verfahren 7·23. In beiden Fällen gingen die Resultate einem Maximum entgegen, welches nicht grösser als 8 war. Durch Beobachtungen des Gefrier-, bezw. Siedepunkts von Lösungen fanden Beckmann[4]), Hertz[5]), Sakurai[6]), Helff[7]), Orndorff und Terasse[8]), Aronstein und Meihuisen[9]) und Tolloczko[10]) fast durchweg die Formel S_8 für den gelösten Schwefel. Das Ergebnis der Versuche von Orndorff und Terasse bildete die einzige Ausnahme[11]). Nach einer Erforschung der Oberflächenenergie von Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Schwefelmonochlorid erhielt Pekar[12]) ebenfalls das Molekulargewicht S_8.

Es scheint daher, dass Schwefeldampf bei niedrigen Temperaturen, löslicher Schwefel in vielen Lösungsmitteln gelöst, und amorpher Schwefel

---

1) Person, Ann. Chim. Phys. (3) **21**, 295. 2) Monatshefte der Chem. **21**, 605.
3) Diese Zeitschr. **39**, 323 (1901). 4) Diese Zeitschr. **5**. 76 (1890).
5) Diese Zeitschr. **6**, 358 (1890). 6) Journ. Chem. Soc. **61**, 1001.
7) Diese Zeitschr. **12**, 196 (1893).
8) Amer. Chem. Journ. **18**, 173 (1896); Diese Zeitschr. **21**, 310 (1896).
9) Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam (6) **3**, 3; Diese Zeitschr. **30**, 153 (1899).
10) Bull. Acad. Sc. Cracovie 1901, 1; Centralblatt **1901**. I. 989.
11) Loc. cit. Sie bekamen S_9, S_8 und sogar S_2, je nach dem angewendeten Lösungsmittel. 12) Diese Zeitschr. **39**, 448 (1901).

Hosted by Google

gelöst in flüssigem löslichem Schwefel sämtlich ein durch die Formel S_8 ausdrückbares Molekulargewicht besitzen.

Da der amorphe Schwefel in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, muss wenigstens diese Art ein bestimmtes chemisches Individuum sein und dessen Bildung nach der oben gegebenen Gleichung muss wesentlich in einer molekularen Umlagerung bestehen. Die Frage nach dem Molekulargewicht des flüssigen, löslichen Schwefels (S_x) bleibt aber vorläufig unbeantwortet. Die bekannten sonderbaren Änderungen in seiner Viskosität, welche bei steigender, bezw. fallender Temperatur zum Vorschein kommen, und die, wie wir in einer zweiten Mitteilung berichten wollen, sich auch bei Abwesenheit von amorphem Schwefel zeigen, scheinen auf molekulare Änderungen hinzuweisen, die mit der hier besprochenen Reaktion nichts zu thun haben; sie deuten auf die Möglichkeit hin, dass bei gewissen Temperaturen der Wert von x anders als 8 sein kann.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Eine genügend genaue Methode zur Analyse verdünnter Mischungen (bis 5 $^0/_0$) von amorphem mit löslichem Schwefel ist ausgearbeitet worden.

2. Der Gefrierpunkt des reinen flüssigen löslichen Schwefels ist 119·25°.

3. Der Gefrierpunkt von reinem geschmolzenem Schwefel hängt lediglich von der darin gelösten Menge amorphen Schwefels ab, und die unter 119·25° beobachteten Erniedrigungen sind dieser Menge streng proportional.

4. Das Molekulargewicht des gelösten amorphen Schwefels ist S_8.

5. Der amorphe Schwefel ist mit dem löslichem isomer, und es besteht zwischen jenem und dem flüssigen, löslichen Schwefel, dessen Molekulargewicht unbekannt ist, ein chemisches Gleichgewicht.

Mit der Untersuchung: 1. des Einflusses fremder Substanzen auf die Geschwindigkeit der Bildung, und überhaupt auf die Existenzfähigkeit des amorphen Schwefels; 2. der unter bestimmten Umständen gebildeten Mengen des letzteren; 3. des ganzen Verhaltens des flüssigen Schwefels; 4. der Chemie des niedergeschlagenen amorphen Schwefels[1]) sind wir noch beschäftigt.

[1]) Letztere in Gemeinschaft mit Herrn R. H. Brownlee.

Kent Chemical Laboratory der Universität Chicago, 30. August 1902.

Hosted by Google

Über den Zusammenhang zwischen Gefrierpunkten, Siedepunkten und Löslichkeit.

Von

Meyer Wildermann[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

A. In einer Arbeit von Guldberg[2]) findet sich der Zusammenhang zwischen Gefrierpunktserniedrigung und Dampfdruckerniedrigung entwickelt. In ähnlicher Weise wurden von van't Hoff und Roozeboom für den Fall zweier Hydrate desselben Salzes oder zweier allotropen Modifikationen derselben Substanz die Dampfdruckkurven, die sich in einem gemeinsamen Punkt (dem Übergangspunkte) schneiden, in gegenseitige Beziehung gebracht[3]). In dieser Arbeit soll der Zusammenhang zwischen dem Gefrierpunkt, dem Siedepunkt und den Löslichkeitskurven erörtert werden.

Le Chatelier und van't Hoff haben für die Löslichkeitskurve die folgende thermodynamische Gleichung — analog der Gleichung von Clausius für die Dampfdruckkurve — entwickelt: $\frac{d \ln p}{dt} = \frac{\varrho}{RT^2}$, wo p die Konzentration, T die absolute Temperatur, ϱ die Lösungswärme darstellt (le Chatelier), oder $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\varrho}{2T^2}$, wo p den osmotischen Druck der Lösung bedeutet (van't Hoff). Ziehen wir ferner den Zusammenhang zwischen der Konzentration einer Lösung (C) und ihrem osmotischen Druck (p) in Betracht, so erhalten wir für Nichtelektrolyte:

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{\varrho}{2T^2}, \quad \text{für Elektrolyte:} \quad \frac{d \ln C}{dT} = \frac{\varrho}{2iT^2}, \tag{A}$$

wo ϱ nicht unabhängig von der Temperatur ist. Setzen wir $\varrho = \varrho_0 + \alpha T$, so nehmen die obigen Gleichungen die Form an:

---

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von A. Mittasch.

[2]) Compt. rend. **70**, 1349 (1890).

[3]) van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik 226. 235. 247.

Hosted by Google

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{\varrho + \alpha T}{2T^2} \quad \text{und} \quad \frac{d \ln C}{dT} = \frac{\varrho + \alpha T}{2iT^2}.$$

Aus der Art der Ableitung dieser Gleichungen geht allgemein hervor, dass dieselben am besten für stark verdünnte Lösungen, d. h. für Stoffe von geringer Löslichkeit zutreffen, und dass sie gewisse Abänderungen verlangen, um auf Stoffe von grösserer Löslichkeit anwendbar zu werden. Aus diesem Grunde wählte van't Hoff[1]), um die Gültigkeit seiner Gleichung (die Übereinstimmung von ϱ berechnet und ϱ beobachtet) nachzuweisen, eine Anzahl Stoffe von geringer Löslichkeit, und Temperaturen, bei denen die Löslichkeit am kleinsten ist. Le Chatelier ferner zeigte, dass gemäss der Gleichung (A) die Löslichkeitskurven von der Form sein müssten, wie sie Fig. 1 zeigt, d. h. die Kurve muss anfangs ansteigen, indem sie zunächst bei niedrigen Temperaturen asymptotisch zur Temperaturabscisse verläuft, dann einen Wendepunkt passieren (α) und ein Maximum erreichen (β), worauf sie beim Abfall einen zweiten Wendepunkt (γ) durchläuft und dann bei höheren Temperaturen sich wieder asymptotisch der Abscisse nähert. Die Löslichkeit muss also oberhalb der zu (β) gehörigen Temperatur abnehmen.

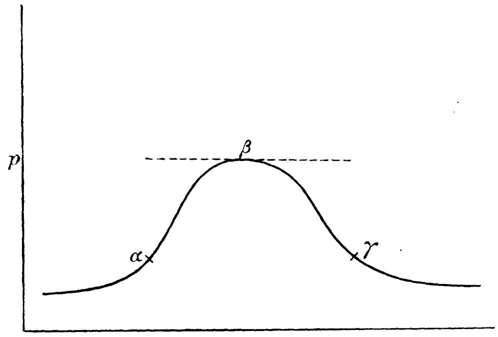


Fig. 1.

Wir kennen weiter aus van't Hoffs thermodynamischen Ableitungen die folgenden Beziehungen für die Gefrierpunktskurve, wo das erstarrte Lösungsmittel und Lösungen von verschiedenen Konzentrationen im Gleichgewicht sind:

$$n = \frac{(T_0 - T).N.\lambda}{2T_0^2} \quad \text{für Nichtelektrolyte}$$

und:

$$n = \frac{(T_0 - T)N.\lambda}{2iT_0^2} \quad \text{für Elektrolyte.}$$

Hier bedeutet n die Zahl der gelösten Molekeln, N die Zahl der Molekeln des Lösungsmittels, λ die latente Schmelzwärme, die eine Funktion der Temperatur ist, T_0 den Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels, T den Gefrierpunkt der gegebenen Lösung. Dieses Gesetz, welches für

[1]) Studien zur chemischen Dynamik 215.

verdünnte Lösungen streng gültig ist, erfährt aus mehreren Gründen in dem Falle konzentrierter Lösungen verschiedene Komplikationen. Aber auch in sehr konzentrierten Lösungen ist die Gefriertemperatur, soweit unsere Erfahrung reicht, um so geringer, je grösser die Konzentration der Lösung ist.

An dritter Stelle haben wir die Siedepunktskurve zu betrachten, wo das Lösungsmittel oder die Lösungen und ihr Dampf im Gleichgewicht stehen. Wir beschränken uns hierbei auf Lösungen nichtflüchtiger Stoffe. Hier bestehen die folgenden thermodynamischen Beziehungen zwischen den Konzentrationen der Lösungen und der Siedepunktserhöhung, analog den Erscheinungen beim Gefrierpunkt (Arrhenius):

$$n = \frac{(T - T_0')N.l}{2\,T_0'^2} \text{ für Nichtelektrolyte}$$

und:

$$n = \frac{(T - T_0')N.l}{2\,i\,T_0'^2} \text{ für Elektrolyte.}$$

Hier ist T_0' der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels, l die latente Verdampfungswärme, die auch eine Funktion der Temperatur ist. Diese Gleichung trifft gut zu für verdünnte Lösungen, wird aber kompliziert in stärker konzentrierten Lösungen. Doch gilt in dem Falle nichtflüchtiger gelöster Stoffe selbst für die stärksten Konzentrationen, dass, je grösser die Konzentration der Lösung, desto höher ihr Siedepunkt ist.

Da einerseits die Löslichkeit (oder die Konzentrationen der gelösten Substanz) oberhalb und unterhalb T_β abnimmt, wo $\frac{dp}{dt} = 0$, und da andererseits bei der Gefrierpunktskurve die Konzentrationen immer mit fallender Temperatur zunehmen, und bei der Siedepunktskurve die Konzentrationen mit steigender Temperatur wachsen, so erhalten wir das allgemeine Resultat, dass bei allen nichtflüchtigen Stoffen sowohl die Löslichkeitskurve und die Gefrierpunktskurve, wie auch die Löslichkeits- und die Siedepunktskurve sich gegenseitig schneiden müssen.

Fig. 2 giebt eine Veranschaulichung der Verhältnisse.

Im Punkte $T_{,}$, der der Löslichkeits- und der Gefrierpunktskurve gemeinsam ist, befinden sich die gelöste Substanz in ihrem festen Zustande, das feste Lösungsmittel, die gesättigte Lösung (und Dampf) im Gleichgewicht. Im Punkte $T_{,,,}$, wo sich Löslichkeits- und Siedepunktskurve durchkreuzen, sind die gelöste Substanz in fester Form, die gesättigte Lösung und ihr Dampf im Gleichgewicht. Die Punkte $T_{,}$

und $T_{,,,}$ sind der Gefrierpunkt und der Siedepunkt der gesättigten Lösung in Gegenwart eines Überschusses von gelöstem Stoffe in festem Zustande: ebensogut charakterisierte Punkte wie der Gefrierpunkt und der Siedepunkt des reinen Lösungsmittels. Die Punkte $T_{,}$ und $T_{,,,}$ sind die einzigen, wo die Konzentration der Löslichkeits- und der Gefrierpunktskurve oder die Konzentration der Löslichkeits- und der Siedepunktskurve dieselbe ist.

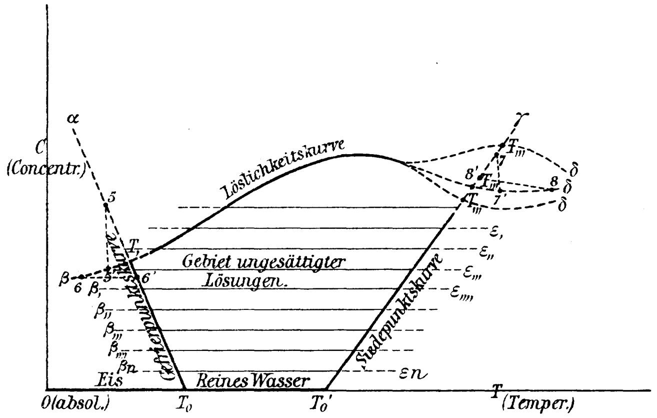


Fig. 2.

Es ist klar, dass, wenn man einmal die Punkte $T_{,}$ und $T_{,,,}$ hat, man die Konzentrationen der Löslichkeits-, Gefrierpunkts- und Siedepunktskurve, die latente Schmelzwärme, latente Lösungswärme, latente Verdampfungswärme etc. miteinander in Beziehung bringen und z. B. die Löslichkeiten aus den Gefrierpunkten oder Siedepunkten berechnen kann. Ich gehe dazu über, dies in einigen Fällen unter der Voraussetzung zu thun, dass ϱ, λ, l sich mit der Temperatur nicht verändern, was allerdings nicht ganz zutreffend ist. Ich wähle für diesen Zweck Borsäure und Kaliumchlorat, für welche Stoffe die Werte von ϱ sich nur wenig mit der Temperatur ändern. Natürlich würden bessere Resultate erhalten werden, wenn die Veränderung von ϱ, l, λ mit der Temperatur dabei in Rechnung gezogen würde.

Aus der Gleichung für die Löslichkeitskurve $\frac{d \ln C}{dT} = \frac{\varrho}{2\,T^2}$ und $\frac{d \ln C}{dT} = \frac{\varrho}{2\,i\,T^2}$ erhalten wir für die Temperatur T_1 (wo die Löslichkeits- und Gefrierpunktskurven einander schneiden) und eine beliebige andere Temperatur T die Gleichung:

$$\log \frac{C}{C_1} = - \frac{\varrho}{2.2{\cdot}3026}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) \text{ für Nichtelektrolyte} \qquad \text{(I)}$$

und: $\log \frac{C}{C_1} = -\frac{\varrho}{2.i.2\cdot3026}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right)$ für Elektrolyte. (I′)
(van't Hoffs Gesetz).

In dem Fall von Elektrolyten nehmen wir an, dass i für alle Konzentrationen und Temperaturen den gleichen Wert besitzt; wir setzen hierfür den Durchschnittswert von i bei T_1 und T. In Wirklichkeit trifft dies niemals zu, jedoch da die Werte von i in konzentrierten Lösungen nur wenig variieren und, soweit unsere Erfahrung reicht, sich nicht stark mit der Temperatur ändern, so dürfen wir hier diese Voraussetzung machen, um die Berechnung zu vereinfachen.

In Tabelle 1 (S. 486—487) sind die Löslichkeiten, Gefrierpunkte und Siedepunkte nach Beobachtungen von Arrhenius, Raoult, Beckmann, Kohlrausch gegeben; i ist erhalten aus Gefrierpunkt und elektrischer Leitfähigkeit; $T_,$ und $T_{,,,}$, die Schnittpunkte von Gefrierpunkts- und Löslichkeitskurve, bezw. Siedepunkts- und Löslichkeitskurve wurden von mir selbst oder anderen Beobachtern festgestellt.

In Tabelle 2 sind die Werte von ϱ für Borsäure (Nichtelektrolyt) und $KClO_3$ (Elektrolyt) durch die ganze Erstreckung der Löslichkeitskurve unter der Annahme berechnet, dass ϱ sich gar nicht oder nur wenig mit der Temperatur ändert. Dies ist mit ziemlicher Annäherung bei Borsäure der Fall, weniger bei Kaliumchlorat; die Werte von ϱ nehmen für $KClO_3$ mit der Temperatur beständig ab, zwischen 0° und 100° von 10·49 auf 9·4, wenn man das ganze Gebiet von 0° bis T^0 für die Berechnung von ϱ nimmt. Dieser Abfall in ϱ erscheint natürlich noch grösser, wenn kleine Intervalle nacheinander benutzt werden; bei höheren Temperaturen findet er dem Anschein nach viel schneller statt als bei niedrigen. Dies mag weniger darauf zurückzuführen sein, dass ϱ thatsächlich mit wachsender Temperatur in so bedeutendem Masse abnimmt, als auf die Schwierigkeit, zuverlässige Daten für die Löslichkeitskurve namentlich bei hohen Temperaturen zu erhalten[1]). Nach dem Verlauf der Löslichkeits- und der Siedepunktskurve von $KClO_3$ scheint es, dass diese sich bei $T_{,,,} = 103\cdot8^0$ schneiden, jedoch wurden für die Siedepunktskurve viel höhere Konzentrationen beobachtet, als sie der Temperatur 103·8° entsprechen. Wenn der Wert von $T_{,,,}$ durch ein ganz unabhängiges Verfahren, nämlich durch Bestimmung des Punktes, wo die gesättigte Lösung in Gegenwart von überschüssigem Salz siedet, festgestellt wird, so sieht man sofort, dass die durch die vorliegende Methode gefundenen Löslichkeiten namentlich beihöheren Temperaturen

[1]) Siehe meine verschiedenen Abhandlungen in dieser Zeitschrift: Über wirkliche und scheinbare Gefrierpunkte, Löslichkeit etc., auch in Phil. Mag. (5) **45, 204** (1898), und August 1902, S. 270.

Hosted by Google

Tabelle 1.

t Temperatur	Löslichkeit g-Substanz auf 100 g Wasser	Gefrierpunkt g-Substanz auf 100 g Wasser	i Gefrierpunkte	i Löslichkeit	$T_{,}$ und $T_{,,,}$
— 0·532°		1·706 [1])	1·02		
— 0·318		1·024	1·02		$T_1 = 273$
— 0·129		0·41	1·02		$- 0{\cdot}585$
0	1·9(5) [2])				
10	2·9				
20	4·0				
30	—				$T_1 = 273$
40	7·0				$- 0{\cdot}585$
50	9·8			1—1·02	
60	11·0				
70	—				
80	16·8				$T_{,,,} = 273$
90	—				$+ 102{\cdot}3$
100	34·0				
		Siedepunkt g-Substanz auf 100 g Wssser	i Siedepunkte		
100·185		2·38 [3])	1·079 [3])		$T_{,,,} = 273$
100·380		4·88	1·077		$+ 102{\cdot}3$
100·589		7·42	1·057		
100·930		12·19	1·043		
101·390		17·27	1·042		

Borsäure.

[1]) Arrhenius. [2]) Gerlach. [3]) Beckmann.

zu niedrige Werte darstellen. Der Punkt $T_{,,,}$ wurde von Gerlach für $KClO_3 = 105^0$ gefunden, nicht $103{\cdot}8^0$.

Aus der Gleichung für die Gefrierpunktskurve wiederum:

$$C' = \frac{(T_0 - T) N . \lambda m}{2\, T_0^2} \text{ (Nichtelektrolyte)}$$

und:

$$C' = \frac{(T_0 - T) N . \lambda . m}{2\, i\, T_0^2} \text{ (Elektrolyte)}$$

folgt für die Temperatur T_1 (Schnittpunkt der Löslichkeits- und der Gefrierpunktskurve) und eine Temperatur T'', wenn λ als für alle Temperaturen konstant angenommen wird:

$$\frac{(C)}{C_1} = \frac{T_0 - T''}{T_0 - T_1} \text{ (für Nichtelektrolyte)} \qquad \text{(II)}$$

und:

$$\frac{(C)}{C_1} = \frac{(T_0 - T'') i_1}{(T_0 - T_1)(i)} \text{ (für Elektrolyte).} \qquad \text{(II')}$$

Tabelle 1.

t Temperatur	Löslichkeit g-Substanz auf 100 g Wasser	Gefrierpunkt g-Substanz auf 100 g Wasser	i Gefrierpunkte	i Löslichkeit	$T_,$ und $T_{,,,}$
— 0·408 °		1·532	1·465		
— 0·2079		0·766	1·798		$T_1 = 273$
— 0·1058		0·380	1·831		— 0·797 [3]
— 0·05371		0·1915	1·859		
0	3·3 [2]			(1·70)	$T_1 = 273$
10	—			"	— 0·797
20	7·2			(1·66)	
30	—			"	
40	14·4			(1·62)	
50	19·5			(1·62)	
60	—			"	
70	32·0			(1·60)	
80	39·0			(1·59)	$T_{,,,} = 273$
90	—			"	+ 105
100	56·0			(1·54)	
		Siedepunkt g-Substanz auf 100 g Wasser	i Siedepunkte		
100·5		6·5 [1]	1·812		$T_{,,,} = 273$ [3]
101·0		13·2	1·786		+ 105°
101·5		20·2	1·751		
102·0		27·8	1·696		
102·5		35·8	1·647		
103·0		44·6	1·586		

Kaliumchlorat.

[1]) Tabellen von Landolt. [2]) Gerlach. [3]) Eigene Beobachtungen.

Vereinigen wir (I) und (II), (I′) und (II′), so erhalten wir:

für Nichtelektrolyte:

$$\log \frac{C_{\text{Lös.}}}{(C)_{\text{Gefrierp.}}} = -\frac{\varrho}{2.2 \cdot 3026}\left(\frac{1}{T_{\text{Lös.}}} - \frac{1}{T_,}\right) - \log\left(\frac{T_0 - T''}{T_0 - T_,}\right), \quad \text{(A)}$$

für Elektrolyte:

$$\log \frac{C_{\text{Lös.}}}{(C)_{\text{Gefrierp.}}} = -\frac{\varrho}{i.2.2 \cdot 3026}\left(\frac{1}{T_{\text{Lös.}}} - \frac{1}{T_,}\right) - \log\frac{(T_0 - T'')i_,}{(T_0 - T_,)i_{,,}}. \quad \text{(A')}$$

Hier gehört $i_,$ zu $T_,$, $i_{,,}$ zu T''. Diese Gleichungen geben den Zusammenhang zwischen der Konzentration der Gefrierpunktskurve bei einer Temperatur T'', der Konzentration der Löslichkeitskurve bei einer anderen Temperatur T, der Lösungswärme ϱ (die als konstant angenommen wird) und der Temperatur $T_,$ (dem Schnittpunkt der Löslichkeits- und der Gefrierpunktskurve), während die Konzentration bei $T_,$ un-

Hosted by Google

Tabelle 2.

Borsäure $B(OH)_3$. $\qquad \frac{\varrho}{1000}$

Zwischen 0° und 10°: $\varrho = \frac{2.273.283.2 \cdot 3026}{10} \log \frac{2 \cdot 9}{1 \cdot 95} = 6 \cdot 1$

0° und 20°: $\varrho = \frac{2.273.293.2 \cdot 3026}{20} \log \frac{4 \cdot 0}{1 \cdot 95} = 5 \cdot 7$

0° und 40°: $\varrho = \frac{2.273.313.2 \cdot 3026}{10} \log \frac{7 \cdot 0}{1 \cdot 95} = 5 \cdot 5$

0° und 50°: $\varrho = \frac{2.273.323.2 \cdot 3026}{50} \log \frac{9 \cdot 8}{1 \cdot 95} = 5 \cdot 7$

0° und 60°: $\varrho = \frac{2.273.333.2 \cdot 3026}{60} \log \frac{11 \cdot 0}{1 \cdot 95} = 5 \cdot 2$

0° und 80°: $\varrho = \frac{2.273.353.2 \cdot 3026}{80} \log \frac{16 \cdot 8}{1 \cdot 95} = 5 \cdot 2$

0° und 100°: $\varrho = \frac{2.273.373.2 \cdot 3026}{100} \log \frac{34 \cdot 0}{1 \cdot 95} = 5 \cdot 8$

Julius Thomsen[1] beob. 5·4

Kaliumchlorat, $KClO_3$.

Zwischen 0° und 20°: $\varrho = \frac{2.1 \cdot 68.273.293.2 \cdot 3026}{20} \log \frac{7 \cdot 2}{3 \cdot 3} = 10 \cdot 49$

0° und 40°: $\varrho = \frac{2.1 \cdot 66.273.313.2 \cdot 3026}{40} \log \frac{14 \cdot 4}{3 \cdot 3} = 10 \cdot 45$

0° und 50°: $\varrho = \frac{2.1 \cdot 66.273.323.2 \cdot 3026}{50} \log \frac{19 \cdot 5}{3 \cdot 3} = 10 \cdot 40$

0° und 70°: $\varrho = \frac{2.1 \cdot 65.273.343.2 \cdot 3026}{70} \log \frac{32 \cdot 0}{3 \cdot 3} = 10 \cdot 03$

0° und 80°: $\varrho = \frac{2.1 \cdot 645\ 273.353.2 \cdot 3026}{80} \log \frac{39 \cdot 0}{3 \cdot 3} = 9 \cdot 79$

0° und 100°: $\varrho = \frac{2.1 \cdot 62.273.373.2 \cdot 3026}{100} \log \frac{56 \cdot 0}{3 \cdot 3} = 9 \cdot 4$

Julius Thomsen[1] beob. 10·04

van't Hoffs Gleichung für die Löslichkeit: $\frac{d \log C}{d T} = \frac{\varrho}{2 T^2} \quad [B(OH_3)]$

$$\frac{d \log C}{d T} = \frac{\varrho}{2 i T^2} \quad (KClO_3).$$

---

bekannt bleibt. T_1 wird experimentell gefunden, wenn wir von einer übersättigten Lösung ausgehen und diese in Gegenwart des festen Salzes unter beständigem Rühren abkühlen. Die Abkühlung und das Umrühren werden fortgesetzt, bis, in Gegenwart eines Eiskrystalles, die gesättigte Lösung Eis auszuscheiden beginnt. Das Eis wird dann geschmolzen

[1]) Thermochemische Untersuchungen III.

Hosted by Google

und der Versuch in sorgfältigerer Weise wiederholt, wobei der Punkt der ersten Eisbildung genau beobachtet wird.

In dem Falle von Elektrolyten sollte der Wert von $i_{,}$, der zu $T_{,}$ gehört, bekannt sein, er kann jedoch für unseren Zweck dem Werte (i) an irgend einem anderen Punkte der Gefrierpunktskurve gleichgesetzt werden, der nicht zu weit von $T_{,}$ entfernt ist. Für Nichtelektrolyte, wo die Gesetze des osmotischen Druckes unmittelbar gültig sind, ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung für ein und dasselbe Lösungsmittel dieselbe, unabhängig von der Natur des gelösten Stoffes, d. h. $\frac{T_0 - T''}{(C)}$ oder $\frac{(C)}{T_0 - T''}$ ist konstant, und $\frac{(C)}{T_0 - T''} = \frac{M}{18{\cdot}7}$ für Wasser, wo M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bedeutet; wir können darum für $\log (C) - \log (T_0 - T'')$ eine Konstante $\log \frac{M}{18{\cdot}7}$ setzen und erhalten so für (A):

$$\log C = -\frac{\varrho}{2.2{\cdot}3026}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{,}}\right) + \log (T_0 - T_{,}) + \log \frac{M}{18{\cdot}7}, \quad (A'')$$

eine Gleichung, die für alle Nichtelektrolyte in wässeriger Lösung gilt.

Es genügt also in dem Falle der Nichtelektrolyten, die Temperatur $T_{,}$, bei welcher die gesättigte Lösung des Stoffes (in Gegenwart überschüssiger Substanz) erstarrt, und die Lösungswärme ϱ des Stoffes in dem gegebenen Lösungsmittel zu wissen, um die gesamte Löslichkeitskurve berechnen zu können. Im Falle von Elektrolyten ist ausserdem die Kenntnis von i erforderlich.

In Tabelle 3 sind die Löslichkeiten aus den Gefrierpunkten für Borsäure und Kaliumchlorat berechnet. Bei Borsäure erhält man die Resultate in gleicher Weise, wenn $\log \frac{M}{18{\cdot}7}$ statt des beobachteten Wertes für $\log (C) - \log (T_0 - T'')$ gesetzt wird. Zieht man in Betracht, dass die Werte von ϱ und λ als unabhängig von der Temperatur angenommen wurden, und dass die Löslichkeiten bei höheren Temperaturen aus den oben angeführten Gründen nicht genau bekannt sind, so ist die Übereinstimmung so gut, als man sie erwarten kann.

Aus der Gleichung für die Siedepunktskurve:

$$C = \frac{(T - T_0')N.l.m}{2\,T_0'^2} \quad \text{(Nichtelektrolyte)}$$

und:

$$C = \frac{(T - T_0')N.l.m}{2\,i\,T_0'^2} \quad \text{(Elektrolyte)}$$

Hosted by Google

Tabelle 3.

Löslichkeiten berechnet aus den Gefrierpunkten, ϱ, $T_,$ oder aus $\varrho, \frac{M}{18 \cdot 7}, T_1$.

Borsäure, $B(OH)_3$.

A. $$\log \frac{(C)_{\text{Lösung}}}{C_{\text{Gefrierp.}}} = -\frac{\varrho}{2.2 \cdot 3026}\left(\frac{1}{T_{\text{Lös.}}} - \frac{1}{T_1}\right) - \log \frac{T_{,,\text{Gefrierp.}} - T_0}{T_1 - T_0}$$

$$\log C_0 = \frac{5 \cdot 400 . 0 \cdot 585}{2.273.272 \cdot 415.2 \cdot 3026} - \log \frac{0 \cdot 318}{0 \cdot 585} + \log 1 \cdot 024.$$

Zwischen					Berechnet		Beobachtet
— 0·585	und	0°	C_0	=	1·92	statt	1·9
„	„	10°	C_{10}	=	2·79	„	2·9
„	„	20°	C_{20}	=	3·86	„	4·0
„	„	40°	C_{40}	=	6·95	„	7·0
„	„	50°	C_{50}	=	9·09	„	9·8
„	„	80°	C_{80}	=	18·04	„	16·8
„	„	100°	C_{100}	=	27·8	„	34 !

A′. $$\log (C)_{\text{Lösung}} = -\frac{\varrho}{2.2 \cdot 3026}\left(\frac{1}{T_{\text{Lös.}}} - \frac{1}{T_1}\right) + \log (T_0 - T_1) + \log \frac{M}{1 \cdot 87}.$$

$$\log \frac{M}{18 \cdot 7} - \log \frac{62}{18 \cdot 7} = \log 3 \cdot 315$$

		Berechnet		Beobachtet
C_0	=	1·98	statt	1·9
C_{10}	=	2·81	„	2·9
C_{20}	=	3·89	„	4·0
C_{40}	=	7·01	„	7·0
C_{50}	=	9·16	„	9·8
C_{80}	=	18·63	„	16·8
C_{100}	=	28·03	„	34·0

erhalten wir ferner für den Schnittpunkt $T_{,,,}$ und irgend eine andere Temperatur T'' zwischen T_0' und $T_{,,,}$, wenn wir annehmen, dass l sich mit der Temperatur nicht verändert:

$$\frac{(C_{,,})}{(C_{,,,})} = \frac{(T'' - T_0')}{(T_{,,,} - T_0')} \text{ für Nichtelektrolyte}$$

und: $$\frac{(C_{,,})}{(C_{,,,})} = \frac{(T'' - T_0')\, i_{,,,}}{(T_{,,,} - T_0')\, i_{,,}} \text{ für Elektrolyte.} \qquad \text{(III')}$$

Betreffs der Löslichkeitskurve ergiebt sich für dasselbe $T_{,,}$ und irgend eine andere Temperatur zwischen $T_{,,,}$ und $T_,$:

$$\log \frac{C}{(C_{,,,})} = -\frac{\varrho}{2.2 \cdot 3026}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{,,,}}\right) \text{ (Nichtelektrolyte)} \qquad \text{(I)}$$

und: $$\log \frac{C}{(C_{,,,})} = -\frac{\varrho}{2i.2 \cdot 3026}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{,,,}}\right) \text{ (Elektrolyte).} \qquad \text{(I')}$$

Hosted by Google

Kaliumchlorat, $KClO_3$. (Fortsetzung der Tabelle 3.)

$$\text{B.}\quad \frac{\log \dfrac{(C)_{\text{Lösung}}}{C_{\text{Gefrierp.}}} = -\dfrac{\varrho}{2i.2{\cdot}3026}\left(\dfrac{1}{T_{\text{Lös.}}}-\dfrac{1}{T_{,}}\right)-\log\dfrac{(T_{,,\text{Gefrierp.}}-T_0)\,i_{,}}{(T_{,}-T_0)\,(i)}}{\log C_0 = \dfrac{10000.0{\cdot}797}{2.1{\cdot}70.272{\cdot}203.273.2{\cdot}3026}-\log\dfrac{0{\cdot}408.1{\cdot}70}{0{\cdot}747.1{\cdot}765}+\log 1{\cdot}532}.$$

Zwischen		Berechnet		Beobachtet
		(wenn i für alle Temperaturen = 1·70 wie bei 0° angenommen wird)		
— 0·797 und	0°	C_0 = 3·21	statt	3·3
„	20°	C_{20} = 6·51	„	7·2
„	40°	C_{40} = 12·17	„	14·4
„	50°	C_{50} = 17·01	„	19·5
„	70°	C_{70} = 28·90	„	32·0
„	80°	C_{80} = 36·85	„	39·0
„	100°	C_{100} = 57·61	„	56·0
B′.		C_0 = 3·21	statt	3·3
		C_{20} = 6·63	„	7·2
		C_{40} = 13·23	„	14·4
		C_{50} = 18·14	„	19·5
		C_{70} = 31·84	„	32·0
		C_{80} = 41·35	„	39·0
		C_{100} = 69·85	„	56·0 !

Hier ist für i der Durchschnittswert der $i_{,}$, welche den zwei Temperaturgrenzen (d. h. $T_{,}$ und 0°, 20°, 40°, 50°, 70°, 80°, 100°) entsprechen, gesetzt. Nachdem man $(C)_{\text{Lösung}}$ nach der Formel B. berechnet hat, sind die Werte für $(C)_{\text{Lösung}}$ sehr annähernd bestimmt, und die Werte i_1, die zu $(C)_{\text{Lösung}}$ bei einer gegebenen Temperatur gehören, können gut geschätzt werden, wenn wir i für die Gefrierpunkte und Siedepunkte kennen. Auf diese Weise werden für die Löslichkeiten genauere Resultate erhalten.

Nehmen wir an, dass i sich für konzentrierte oder gesättigte Lösungen nicht ändert, und dass ϱ bei verschiedenen Temperaturen den gleichen Wert besitzt, so erhalten wir:

für Nichtelektrolyte:

$$\log\frac{C_{\text{Lös.}}}{(C_{,,})_{\text{Siedep.}}} = -\frac{\varrho}{2.2{\cdot}3026}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{,,,}}\right)-\log\frac{T''-T_0'}{T_{,,,}-T_0'}, \quad \text{(B)}$$

für Elektrolyte:

$$\log\frac{C_{\text{Lös.}}}{(C_{,,})_{\text{Siedep.}}} = -\frac{\varrho}{2.2{\cdot}3026.i_{,,,}}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{,,,}}\right)-\log\frac{(T''-T_0')\,i_{,,,}}{(T_{,,,}-T_0')\,i_{,,}}. \quad \text{(B')}$$

Diese Gleichung giebt den Zusammenhang zwischen der Löslichkeit bei einer Temperatur T, dem Siedepunkt bei einer Temperatur T'', der latenten Lösungswärme ϱ und der Temperatur $T_{,,,}$ (dem Schnittpunkt der Löslichkeits- und der Siedepunktkurve); die Konzentration bei $T_{,,,}$ bleibt unbekannt.

Hosted by Google

Tabelle 4.

Löslichkeiten ber. aus den Siedepunkten und ϱ, $T_{,,,}$ oder aus ϱ, $\frac{M}{5\cdot2}$, $T_{,,,}$.

Borsäure, $B(OH)_3$.

A. $$\frac{\log \frac{C_{\text{Lösung}}}{(C_{,,})_{\text{Siedep.}}} = -\frac{\varrho}{2.2\cdot3026}\left(\frac{1}{T_{\text{Lös.}}} - \frac{1}{T_{,,,}}\right) - \log \frac{T'' - T_0'}{T_{,,,} - T_0'}}{\log C_{100} = \frac{5400.2\cdot3}{2.373.375\cdot3.2\cdot3026} - \log\frac{0\cdot98}{2\cdot3} + \log 12\cdot19}.$$

Zwischen	Berechnet		Beobachtet
102·3 und 100°	$C_{100} = 27\cdot34$	statt	34 !
„ 80°	$C_{80} = 18\cdot16$	„	16·8
„ 60°	$C_{60} = 11\cdot38$	„	11·0
„ 50°	$C_{50} = 8\cdot93$	„	9·8
„ 40°	$C_{40} = 6\cdot84$	„	7·0
„ 20°	$C_{20} = 3\cdot79$	„	4·0
„ 10°	$C_{10} = 3\cdot05$	„	2·9
„ 5°	$C_0 = 1\cdot91$	„	1·9

A'. $$\frac{\log C_{\text{Lösung}} = -\frac{\varrho}{2.2\cdot3026}\left(\frac{1}{T_{\text{Lös.}}} - \frac{1}{T_{,,,}}\right) + \log(T_{,,,} - T_0') + \log\frac{M}{5\cdot2}}{\log\frac{M}{5\cdot2} = \log\frac{62}{5\cdot2}}.$$

Berechnet		Beobachtet
$C_{100} = 26\cdot23$	statt	34 !
$C_{80} = 17\cdot41$	„	16·8
$C_{60} = 10\cdot90$	„	11·0
$C_{50} = 8\cdot55$	„	9·8
$O_{40} = 6\cdot55$	„	7·0
$C_{20} = 3\cdot64$	„	4·0
$C_{10} = 2\cdot92$	„	2·9
$C_0 = 1\cdot83$	„	1·9

Da die molekulare Siedepunktserhöhung für alle Stoffe die gleiche ist, wenn dasselbe Lösungsmittel angewendet wird, so gilt für Nichtelektrolyte in wässeriger Lösung die Gleichung:

$$\log(C_{,,}) - \log(T'' - T_0') = \log\frac{M}{5\cdot2};$$

d. h. wir sind im stande, die ganze Löslichkeitskurve zu berechnen wenn $T_{,,,}$ und ϱ bekannt sind, und zwar nach der Gleichung:

$$\log C_{\text{Lös.}} = -\frac{\varrho}{2.2\cdot3026}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{,,,}}\right) + \log(T_{,,,} - T_0') + \log\frac{M}{5\cdot2}. \quad (\text{B}'')$$

Im Falle von Elektrolyten ist ausserdem die Kenntnis des van't Hoffschen Faktors i notwendig.

In Tabelle 4 sind die Löslichkeiten aus den Siedepunkten für Bor-

Hosted by Google

Kaliumchlorat, $KClO_3$. (Forts. der Tabelle 4.)

$$\text{B.}\quad \frac{\log\frac{C_{\text{Lösung}}}{(C_{,,})_{\text{Siedep.}}} = -\frac{\varrho}{2.i_{,,,}.2\cdot3026}\left(\frac{1}{T_{\text{Lös.}}}-\frac{1}{T_{,,,}}\right)-\log\frac{(T''-T_0')\,i_{,,,}}{(T_{,,,}-T_0')\,i_{,,}}}{\log C_{100} = -\frac{10000.5\cdot0}{2.1\cdot53.373.378.2\cdot3026}-\log\frac{0\cdot5.1\cdot53}{5\cdot0.1\cdot812}+\log 6\cdot5}.$$

Zwischen		Berechnet		Beobachtet	
105° und 100°	C_{100} =	68·48	statt	56·0 !	
„ „ 80°	C_{80} =	41·68	„	39·0	$(T''-T_0')=0\cdot5^\circ$
„ „ 70°	C_{70} =	31·82	„	32·0	$(C_{,,})_{\text{Siedep.}}=6\cdot5^\circ$
„ „ 50°	C_{50} =	17·15	„	19·5	$i_{,,}=1\cdot812$
„ „ 40°	C_{40} =	12·78	„	14·4	$i_{\text{Lös.}}$ ist angen. $=1\cdot53$
„ „ 20°	C_{20} =	6·26	„	7·2	d. h. $=i_{,,,}$ (bei 105°) für
„ „ 0°	C_0 =	2·77	„	3·3	die ganze Löslichkeits-
					kurve $T_{,,,}=273+105^\circ$.

		Berechnet		Beobachtet	
B′.	C_{100} =	68·71	statt	56·0!	$(T''-T_0')=0\cdot5^\circ$
	C_{80} =	43·09	„	39·0	$i_{,,}=1\cdot812$
	C_{70} =	33·21	„	32·0	$(C_{,,})_{\text{Siedep.}}=6\cdot5^\circ$
	C_{50} =	18·42	„	19·5	
	C_{40} =	13·83	„	14·4	$T_{,,,}=273^\circ+105^\circ$
	C_{20} =	7·17	„	7·2	
	C_0 =	3·48	„	3·3	

Für $i_{\text{Lösung}}$ ist der Mittelwert von $i_{,,,}=1\cdot53$ bei 105° und den Werten für $i_{\text{Lösung}}$ bei der anderen Grenztemperatur (100°, 80°, 70°, 50°, 40°, 20°, 10°) gesetzt; $i=1\cdot54$; 1·59; 1·60; 1·62; 1·66; 1·70. Diese Berechnungsart wird ausgeführt, nachdem die Resultate der Formel B. berechnet, d. h. die Werte von $C_{\text{Lösung}}$ sehr annähernd gefunden worden sind.

---

säure und Kaliumchlorat berechnet; im ersteren Falle ist auch $\log\frac{M}{5\cdot2}$ statt der beobachteten Werte $\log(C_{,,})-\log(T''-T_0')$ gesetzt worden. Berücksichtigt man den Umstand, dass die Werte von ϱ und l als unabhängig von der Temperatur angenommen waren, und dass die Löslichkeiten bei höheren Temperaturen nicht leicht genau zu bestimmen sind, so ist die Übereinstimmung eine befriedigende.

In Gleichung (A″) ist $\log\frac{M}{1\cdot87}=\log\frac{M.\lambda}{0\cdot02.T_0^2}$ (für Wasser), d. h. (A) kann geschrieben werden:

$$\log C = -\frac{\varrho}{2.2\cdot3026}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T'}\right)+\log(T_0-T_,)+\log\frac{M.\lambda}{0\cdot02\,T_0^2}.$$

Diese Gleichuug giebt den Zusammenhang zwischen der Löslichkeit C bei einer Temperatur T, ϱ, λ, $T_,$, und T_0. In gleicher Weise ist in (B″) $\log\frac{M}{5\cdot2}=\log\frac{M.l}{0\cdot02\,T_0'^2}$ (für Wasser), und B″ kann geschrieben werden:

$$\log[C] = -\frac{\varrho}{2.2{\cdot}3026}\left(\frac{1}{[T]} - \frac{1}{T_{,,,}}\right) + \log(T_{,,,} - T_0') + \log\frac{M.l}{0{\cdot}02\,T_0'^2}.$$

Diese Gleichung giebt den Zusammenhang zwischen der Löslichkeit $[C]$ bei einer Temperatur $[T]$, ϱ, l, $T_{,,,}$ und T_0'. Nehmen wir denselben Punkt der Löslichkeitskurve, $C = [C]$, $T = [T]$, so ergiebt sich:

$$\frac{\varrho}{2.2{\cdot}3026}\left(\frac{1}{T_,} - \frac{1}{T_{,,,}}\right) = \log\frac{T_{,,,} - T_0'}{T_0 - T_1} + \log\frac{l.T_0}{T_0'^2\lambda}. \qquad \text{(C)}$$

Diese Gleichung (C) giebt den Zusammenhang zwischen allen Konstanten: der Lösungswärme ϱ, der Schmelzwärme λ, der latenten Verdampfungswärme l, dem Gefrierpunkt T_0 und Siedepunkt T_0' des reinen Lösungsmittels, und dem Gefrierpunkt $T_,$ und Siedepunkt $T_{,,,}$ der gesättigten Lösung eines gegebenen Stoffes in Gegenwart eines Überschusses der gelösten Substanz in festem (oder flüssigem) Zustande.

Beispiel: Borsäure in Wasser, $\varrho = 5400$ (J. Thomsen). $T_{,,,} = 375{\cdot}3^0$, $T_, = 272{\cdot}415^0$, $T_0 = 273^0$, $T_0' = 373^0$ (bei 760 mm Druck); $l = 536{\cdot}35$ (Regnault), $\lambda = 80$ (bis 79, nach verschiedenen Autoren).

Für die obige Gleichung (C) erhalten wir:

$1{\cdot}18 = 1{\cdot}15$ (wenn $\lambda = 80$ Cal.),
$1{\cdot}18 = 1{\cdot}16$ (wenn $\lambda = 79$ Cal.).

Berechnen wir eine der obigen Konstanten aus den übrigen, so erhalten wir:

$\varrho = 5263$ statt 5400 beob. (wenn $\lambda = 80$)
$l = 574{\cdot}9$ statt $536{\cdot}35$ beob. (wenn $\lambda = 80$)
$\lambda = 74{\cdot}61$ statt 80 (79) u. s. w.

So lässt sich die Löslichkeitskurve durch Rechnung bestimmen, wenn $T_,$ und $T_{,,,}$ oder $T_,$ und ϱ oder $T_{,,,}$ und ϱ bekannt sind.

T_0, T_0', λ, l haben denselben Wert für dasselbe Lösungsmittel, ungleichen für verschiedene, und die Gefrierpunkts- und die Siedepunktskurve sind (für Nichtelektrolyte) in demselben Lösungsmittel unabhängig von der Natur der gelösten Substanz. Dagegen sind ϱ, $T_,$, $T_{,,,}$ charakteristisch sowohl für das Lösungsmittel wie für die gelöste Substanz. Jeder gelöste Stoff hat in jedem Lösungsmittel seine eigene Löslichkeitskurve.

B. In ähnlicher Weise wie das obige Diagramm (Fig. 2) lässt sich das Diagramm (Fig. 3) bilden, das statt der Konzentrationen die Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen darstellt.

Die Linie von T_0 bis $0_{\text{abs.}}$ bedeutet die Dampfdruckkurve von Eis, $T_0 - T_0'$ die von reinem Wasser, T', T'', T''', T'''' etc. die

Hosted by Google

Dampfdruckkurven ungesättigter Lösungen. Da der Dampfdruck einer Lösung bekanntlich geringer als der des reinen Wassers ist, da also die Dampfdruckkurve einer Lösung unterhalb der des Wassers verläuft, so zog schon 1870 Guldberg[1]) den Schluss, dass die Gefrierpunkte der Lösung unterhalb dem des reinen Wassers liegen müsse. Es ist klar, dass in derselben Weise sich zeigen lässt, dass der Siedepunkt der Lösung höher als der des reinen Lösungsmittels liegen muss. Da beim Siedepunkt Lösungsmittel und Lösung einen Dampfdruck haben, der dem herrschenden Atmosphärendruck gleich ist, so haben wir eine Linie $T_0' - T_{,,,}$ von der Ordinate T_0' (sagen wir für 760 mm) parallel zur Abscisse zu ziehen; $T_{,} - T_{,,,}$ stellt die Dampfdruckkurve dar, die zu den Konzentrationen der Löslichkeitskurve gehört, die für verschiedene Stoffe verschiedene Form besitzt. Da, wie früher gezeigt, die Siedepunktskurve und die Löslichkeitskurve einander schneiden, so schneidet die Kurve $T_{,}$ $T_{,,,}$ die ganze Reihe von $T_{,}$ bis $T_{,,}$, $T_{,,,}$ bis $T_{,,,,}$ etc., indem sie von der Lösung mit der Konzentration $C_{,}$ (entsprechend $T_{,}$) ausgeht und sich bis zu der Lösung mit der Konzentration $C_{,,,}$ (entsprechend $T_{,,,}$) fortsetzt.

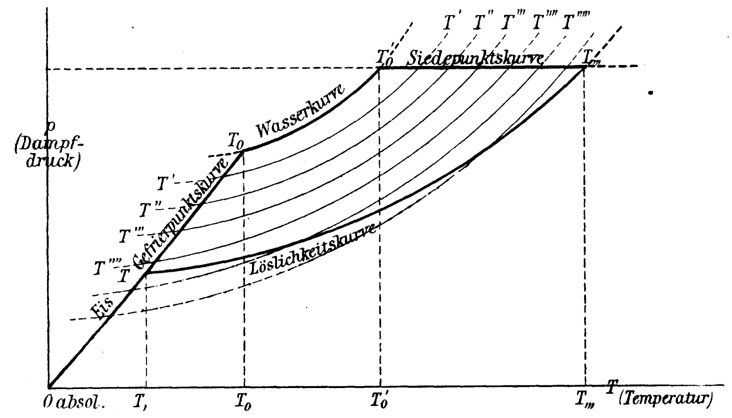


Fig. 3.

C. Ein wirkliches Gleichgewicht ist nur innerhalb T_0 $T_{,}$ $T_{,,,}$ T'_0 T_0 und an $T_{,0}$ absol. möglich, wie aus den Diagrammen (Fig. 2 und Fig. 3) ersichtlich ist. Das System, welches bei $T_{,}$ (Fig. 2) sich im Gleichgewicht befindet, kann nicht bei einem Punkt auf $\alpha T_{,}$ (z. B. 5) im Gleichgewicht sein, da die Lösung mehr Salz enthalten müsste, als unterhalb $T_{,}$ möglich ist (diese Menge ist wiedergegeben durch 5′ auf $\beta T_{,}$); es kann auch nicht an irgend einem Punkte

[1]) Compt rend. **70**, 1349.

von $\beta T_{,}$ (z. B. 6) im Gleichgewicht sein, da Lösungen, die den Betrag an Salz von (6) enthalten, mit Eis nur bei höherer Temperatur im Gleichgewicht sein können, entsprechend (6') auf der Gefrierpunktskurve. In derselben Weise kann das System, welches bei $T_{,,,}$ im Gleichgewicht befindlich ist, sich nicht in einem Punkte von $\gamma T_{,,,}$ (z. B. 7) im Gleichgewicht befinden, da für diesen eine Konzentration, höher als die, welche bei dieser Temperatur möglich ist (gegeben durch 7' auf $\delta T_{,,,}$) notwendig ist; es kann nicht in einem Punkte auf δT (z. B. 8) im Gleichgewicht sein, da Lösungen mit der Konzentration von (8) mit ihrem Dampf bei dem gegebenen Atmosphärendruck nur in (8') auf $\gamma T_{,,,}$, d. h. bei niedrigerer Temperatur im Gleichgewicht stehen können. Dass ausserhalb der Linien $T_0 - T_{,}$, $T_{,} - T_{,,,}$, $T_{,,,} - T_0'$, $T_0' - T_0$ und $T_0 -$ abs. Nullpunkt kein Gleichgewicht bestehen kann, wurde schon an anderer Stelle allgemein gezeigt[1]), als die Wirkung der Abkühlung oder Erhitzung durch das umgebende Medium betrachtet wurde. Obgleich die Systeme jederzeit von den wirklichen Gleichgewichtspunkten entfernt sind, und die scheinbaren Gleichgewichtspunkte vielfach ausserhalb des Gebietes von T_0 $T_{,}$ $T_{,,,}$ T_0' T_0, T abs. Nullpunkt fallen, so ist doch das scheinbare Gleichgewicht kein Gleichgewicht, sondern ein Zustand des Systems mit stattfindender Reaktion. Bei dem scheinbaren Gleichgewicht können sogar ein oder mehrere Teile des Systems völlig verschwinden und das System in ein anderes umgewandelt werden, in Übereinstimmung mit der Phasenregel von Gibbs. Das Gebiet zwischen T_0 $T_{,}$ $T_{,,,}$ T_0' T_0 ist auch insofern interessant, als wir hier umkehrbare Kreisprozesse ausführen können, indem wir von einem Punkte ausgehen und zu demselben auf verschiedenen Wegen zurückkehren können; z. B. können wir, ausgehend von $T_{,,,}$, die Löslichkeitskurve durchlaufen, dann die Gefrierpunktskurve, dann die Kurve des reinen Wassers oder einer ungesättigten Lösung, und endlich auf der Siedepunktskurve zurück zu $T_{,,,}$ u. s. w. Es ist wohl der Mühe wert, nachzusehen, ob es nicht möglich ist, mittels solcher Kreisprozesse gewisse neue thermodynamische Beziehungen zwischen den verschiedenen in den obigen Diagrammen enthaltenen Erscheinungen aufzudecken.

[1]) Über wirkliche und scheinbare Gefrierpunkte, Siedepunkte, Löslichkeiten: in dieser Zeitschrift und in Phil. Mag.

London, Davy-Faraday Laboratorium der Royal Institution, Juni 1902.

Hosted by Google

Über die Löslichkeit von Ammoniumnitrat in Wasser zwischen 12 und 40°[1]).

Von

Wolf Müller und **Paul Kaufmann.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

Über die Löslichkeit von Ammoniumnitrat in Wasser liegen eine grosse Reihe von Angaben verschiedener Autoren vor, die in Comeys Dictionary of solubilities p. 243 zusammengestellt sind. Die Angaben von Berzelius, Fourcroy, Carsten, Harris beziehen sich auf einzelne Temperaturen, während Mulder und Schwarz die Löslichkeit in grösseren Temperaturintervallen bestimmt haben. Die Zahlen der einzelnen Autoren gehen weit auseinander; Mulder scheint nach wenigen Bestimmungen geradlinig interpoliert zu haben; über seine Methode ist nichts gesagt. Schwarz[2]) benutzte einen rotierenden Schüttelapparat. Seine Untersuchungen richteten ein besonderes Augenmerk auf Löslichkeitsanomalien in Hinsicht auf die Umwandlungspunkte der verschiedenen Modifikationen des Ammoniumnitrats. Er fand eine plötzliche Abnahme der Löslichkeit bei ca. 35°, die aber mit den allgemein gültigen Löslichkeitsgesetzen nicht gut in Einklang zu bringen ist. Ostwald[2]) sagt darüber: „Wegen der grossen Löslichkeit des zu den Versuchen benutzten Salzes war es schwierig, genügende Resultate zu erhalten, und die aus den Zahlen sich ergebende, auffallende Erscheinung, dass bei 36° eine kleinere Löslichkeit gefunden wurde als bei 35°, während sonst die Löslichkeit immer mit steigender Temperatur zunimmt, widerspricht so sehr dem in dieser Beziehung Bekannten, dass sie ohne Bestätigung nicht als richtig angesehen werden kann."

Seit der Arbeit von Schwarz ist die Methodik der Löslichkeitsbestimmungen leicht löslicher Salze durch die Arbeiten im van't Hoffschen Laboratorium in weitgehender Weise ausgebildet worden. Es hat sich dabei namentlich ein nicht zu unterschätzender Einfluss der Zeit gezeigt, die zur Einstellung der Lösungsgleichgewichte notwendig ist, andererseits sind physikalische Hilfsmittel zur Feststellung

---

[1]) Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper. Göttinger Preisschrift 1892, S. 32 ff.

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, 425.

Hosted by Google

der Sättigung gefunden worden, die einfacher zu benutzen sind, als die endgültige chemische Analyse.

Da wir gelegentlich einer Arbeit über Mischkrystalle des Ammoniumnitrats und Kaliumnitrats, über die demnächst berichtet werden soll, genaue Löslichkeitsdaten im Intervall 12° und 40°, in dem die strittige Unregelmässigkeit von Schwartz liegt, brauchten, haben wir sie mit Hilfe der van't Hoffschen Methoden ausgeführt und können über die so erhaltenen Resultate berichten.

Die angewandte Methode ist die von Meyerhoffer und Saunders beschriebene[1]), wobei mittels eines Schraubenrührers im Thermostaten ein Gemisch von viel Salz und wenig Wasser bis zur Sättigung gerührt wird. Zur Kontrolle der Sättigung wurde das spezifische Gewicht der Lösungen benutzt, das durch eine von obigen Autoren modifizierte Landoltsche Pipette, die genau geaicht war, bestimmt wurde. Das verwendete Ammoniumnitrat war als *puriss.* von Merck bezogen und durch nochmaliges Umkrystallisieren unter Umrühren als feines Krystallmehl erhalten worden. Die Analysen wurden durch Abdestillieren des Ammoniaks und Titration in bekannter Weise ausgeführt, als Indikator wurde Luteol-Autenrieth benutzt.

Zunächst folge nun ein Beispiel über den Einfluss der Zeit:

100 g NH_4NO_3 + 20 g H_2O bei 32·2° gerührt gaben spezifisches Gewicht:

nach 3 Stunden	1·3325
5 „	1·3335
24 „	1·3342.

Es zeigt sich, dass nach fünf Stunden Sättigung noch nicht eingetreten ist. Ging man von stark übersättigter Seite aus, dann stellte sich das Gleichgewicht viel schneller ein, wie bei 27·8°.

nach 55 Minuten	1·3258
5 „	1·3258.

Hier war Sättigung schon nach 55 Minuten eingetreten. Für die definitiven Versuche wurde nun so verfahren, dass für jede Temperatur zwei Bestimmungen, von unter- und übersättigter Lösung aus gemacht und erst dann die Lösungen analysiert wurden, wenn die spezifischen Gewichte von beiden Seiten aus gleich geworden waren. Die Löslichkeit wurde dann berechnet in Molen NH_4NO_3 auf 100 Mole Wasser. In der folgenden Tabelle geben wir sämtliche Resultate, in der ersten Kolumne die Temperatur, dann das spezifische Gewicht der gesättigten

---

[1]) Diese Zeitschr. **28**, 464 ff. (1899). Kleine unwesentliche Abänderungen, sowie genaue Beschreibung der Prozedur findet sich in der Freiburger Dissertation von Kaufmann, S. 10 ff.

Hosted by Google

Lösung, dann den Gehalt in obiger Ausdrucksweise und endlich die auf diese Berechnung umgerechneten Zahlen von Schwarz.

t	Spez. Gewicht	$M.$ und $K.$ Löslichkeit	$S.$
12·2	1·2945	34·50	
20·2	1·3116	43·30	40·01
23·0	1·3159	46·57	
25·05	1·3197	48·19	48·04
27·7	1·3257	51·67	
28·0	1·3260	51·86	
30·0	1·3299	54·40	43·17
30·2	1·3308	54·61	
31·9	1·3348	57·20	
32·1	1·3344	57·60	
32·7	1·3356	57·90	
34·0	1·3375	58·89	
35·0	1·3394	59·80	59·02
35·1	1·3397	60·00	
35·6	1·3408	60·62	
36·0	1·3412	61·00	55·85
36·6	1·3420		
37·5	1·3432	62·90	
38·0	1·3438	63·60	
38·5	1·3440	64·10	
39·0	1·3448	65·09	
39·5	1·3460	65·88	
40·0	1·3464	66·80	61·52

Aus der Tabelle geht ohne weiteres hervor, dass die von Schwarz beobachtete Löslichkeitsabnahme bei 35° einem Beobachtungsfehler zuzuschreiben ist. Im allgemeinen sind die Zahlen von Schwarz niedriger als unsere, dies erklärt sich leicht daraus, dass Schwarz nur kurze Zeit (2—3 Stunden) geschüttelt hat und vor allem bei seinen Bestimmungen verhältnismässig wenig Salz und viel Wasser angewandt hat[1]).

Viel deutlicher aber wird die Bedeutung der Zahlen durch graphische Darstellung. Es sind deshalb in Fig. 1 die Löslichkeiten, in Fig. 2 die spezifischen Gewichte mit der Temperatur aufgetragen. Man sieht sofort, dass auf jeder Darstellung die Kurve einen Knick bei 32° hat, dieser Knick entspricht der Umwandlungstemperatur von rhombisch I. NH_4NO_3 in rhombisch II. Sie ist in guter Übereinstimmung mit der thermometrischen Bestimmung dieser Temperatur, die von Bellati und

[1]) Er schreibt in der citierten Abhandlung: „In den Kolben brachte ich eine hinreichende Menge Ammoniumnitrat mit nur so viel destilliertem Wasser, dass nach Beendigung des Versuchs noch ein Teil der Krystalle am Boden lag. Nachdem der Schüttelapparat zwei bis drei Stunden in Thätigkeit gehalten wurde“ u. s. w.

Hosted by Google

Romanese[1]) und Schwarz[2]) zwischen 31 und 35°, am genauesten wohl von einem von uns[3]) mittels Beckmann-Thermometers zu 32·2° bestimmt worden ist.

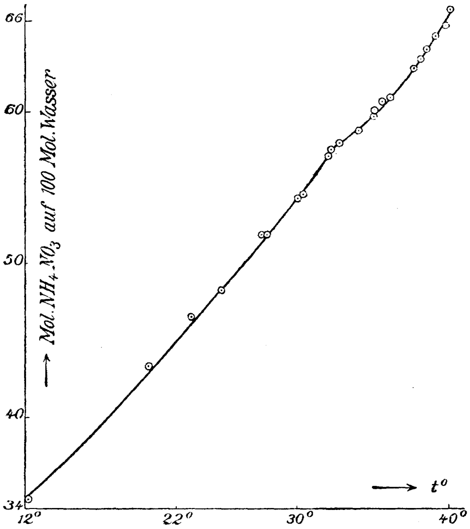


Fig. 1.

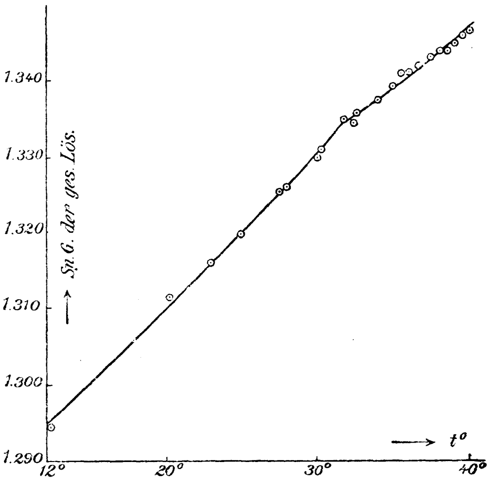


Fig. 2.

Aus den Abweichungen der Punkte von der Kurve und mit Berücksichtigung der Thatsache, dass bei dem angewandten Verfahren Unter- und Übersättigung ausgeschlossen ist, geht hervor, dass die Angaben auf etwa 0·2°/₀ richtig sind, was bei der Schwierigkeit der Bestimmungen ein sehr befriedigendes Resultat ist.

Es zeigt sich also hier, dass mit der Umwandlung enantiotroper Körper ein Richtungswechsel der Löslichkeitskurve verbunden ist. Dasselbe Resultat hat Rabe[4]) für die Löslichkeit des Thallopikrats, das bei 46° einen Umwandlungspunkt zeigt, erhalten, nur ist die Richtungsänderung beim Ammoniumnitrat eine prägnantere.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Löslichkeit von Ammoniumnitrat zwischen 12° und 40° untersucht; die Löslichkeitskurve hat entsprechend der Um-Umwandlung des Ammoniumnitrats bei 32° einen Knick.

2. Die von Schwarz beobachtete Anomalie bei 35° existiert nicht.

---

[1]) Atti del Istituto Veneto (6) 1885—1886, S. 1395.

[2]) Loc. cit., wo auch die übrige Litteratur sich findet.

[3]) Wolf Müller, Über die Änderung etc.: Diese Zeitschr. **31**, 356 (1899).

[4]) Über die physik. Isomerie des Tallopickrats: Diese Zeitschr. **35**, 179 (1900).

Freiburg i. B., Philosoph. Abteilung des chem. Universitätslaboratoriums.

Hosted by Google

Über den Entdecker der „Knicke" in den Löslichkeitskurven.

Von

W. Meyerhoffer.

Professor Ostwald bespricht in der soeben erschienenen Lieferung seines Lehrbuches[1]) die Genesis der Erkenntnis, dass jedem Hydrat seine eigene Löslichkeitskurve zukommt, und hebt hervor, dass es trotz dieser von Löwel schon in den fünfziger Jahren entdeckten Thatsache noch sehr lange dauerte, ehe man dann weiter von den Vorgängen innerhalb der Lösung abstrahierte und sich auf den allein massgebenden Einfluss des Bodenkörpers beschränkte (wozu Löwel noch nicht gelangt war).

Hierbei ist aber ein Passus aus einer Arbeit von Hermann Kopp[2]) übersehen worden, die lange vor Löwels Untersuchungen erschienen ist, und die oben erwähnten Ideen in einer Form ausspricht, die sogar mit ihrer modernen Fassung wesentlich näher übereinstimmt[3]).

Die betreffende Stelle lautet wörtlich (Seite 270): „Genaue Untersuchungen der Auflöslichkeit . . . . kann uns auch vorkommende Zersetzungen andeuten.

Betrachtet man die Auflöslichkeit auf die Temperatur bezogen als Curve, so ist der Satz einleuchtend, dass einem Körper eine Löslichkeitscurve zusteht. Ergeben also die Versuche einen solchen graphischen Ausdruck für die Löslichkeit, dass ein Teil desselben auf keine Weise als zu dem anderen desselben gehörig betrachtet werden kann, sich beide Teile unmöglich als eine Curve betrachten lassen, so muss notwendig der eine Teil die Löslichkeitslinie eines, der andere die eines anderen Körpers seyn, mithin eine Zersetzung stattgefunden haben.

---

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie, fünfte (Schluss)Lieferung des zweiten Bandes zweiter Teil, Seite 856 Anm. Leipzig 1902, W. Engelmann.

[2]) Lieb. Ann. **34**, 260 (1840).

[3]) Ich habe schon einmal Kopp als den Entdecker der individuellen Löslichkeitskurven citiert: Diese Zeitschr. **5**, 105 Anm. [2]). 1890. An dieser Stelle sind die Anmerkungen [1]) und [2]) miteinander vertauscht; es sollte also heissen Anm. [1]).

Hosted by Google

Das schwefelsaure Natron giebt hierzu ein Beispiel ab. Seine Löslichkeit nimmt unter 30° mit den Temperaturen stark zu, über 40° langsam ab; beide Curven lassen sich nicht zu einer einzigen vereinigen. Der Körper, der bis 30° sich auflöst, muss also ein anderer sein, als der, welcher über 40° sich in Lösung befindet. Das Maximum der Löslichkeit ist nicht eine Eigenschaft einer dieser Curven, es entsteht durch das Zusammentreffen beider, es liegt bei dem Zersetzungspunkte. Aus Beobachtungen unter 30° ergiebt sich die Formel für die eine Curve[1]):

$$L = 5{\cdot}02 + 0{\cdot}30594\,T - 0{\cdot}000410\,T^2 + 0{\cdot}0009977\,T^3;$$

aus Beobachtungen über 40° für die andere:

$$L = 58{\cdot}50 - 0{\cdot}27783\,T + 0{\cdot}0006900\,T^2 + 0{\cdot}0000049802\,T^3.$$

Den Ort des Zusammentreffens der Curven giebt die Gleichsetzung beider Formeln. Man hat:

$$0{\cdot}0009927\,T^3 + 0{\cdot}001100\,T^2 - 0{\cdot}58377\,T + 53{\cdot}48 = 0,$$

welcher Gleichung $T = 32{\cdot}93$ Genüge leistet.

Die Zersetzung findet also bei 33° statt, wie auch direkte Beobachtungen ergeben. Bei dieser Temperatur geht im Wasser wie für sich das krystallisierte schwefelsaure Natron in wasserfreies über."

Dieser Passus (die Kursivierungen rühren ebenfalls von Kopp her) legt klar an den Tag, dass Kopp die wahre Bedeutung der von Gay-Lussac empirisch festgestellten Knicke (der deutlichen Richtungswechsel) in aller Schärfe erkannt hat. Dass bei der Knicktemperatur eine Umwandlung des Bodenkörpers vor sich geht, ist ihm vollkommen klar, nur nimmt er gleichzeitig eine Umwandlung derselben innerhalb der Lösung an, was wir jetzt verwerfen müssen, da sonst die beiden Bodenkörperlösungen bei der Umwandlungstemperatur nicht identisch sein könnten. Bemerkenswert ist ferner die klare Einsicht in die Natur der Maxima. Sie sind „keine Eigenschaften der Curven", der Bodenkörper hat also kein eigentliches Löslichkeitsmaximum, sondern sie entstehen durch ein Zusammentreffen zweier voneinander unabhängiger Kurven.

Man wird ausserdem in diesen, für ihre Zeit bemerkenswerten Auslassungen das erste Beispiel der jetzt zu so hoher Blüte gelangten Diskussionen der graphischen Gleichgewichtsdarstellungen erblicken dürfen, nur dass Kopp die analytische statt der heute üblicheren geometrischen Methode gebraucht hat.

[1]) Hier führt Kopp die Zahlen von Gay-Lussac über die Löslichkeit von Natriumsulfat an, aus denen er die Formeln berechnet.

Berlin-Wilmersdorf, November 1902.

Hosted by Google

Zur Lehre von den Löslichkeitslinien.

Von

W. Ostwald.

Entgegen meiner sonst festgehaltenen Gewohnheit, eine öffentliche Erörterung wissenschaftlicher Streitfragen zu vermeiden und sie entweder womöglich durch briefliche Verständigung zu ersetzen oder durch Schweigen meinerseits der späteren Erledigung durch die Entwickelung der Wissenschaft zu überlassen, nehme ich zu den vorstehenden Ausführungen das Wort. Es geschieht, weil die Sache wiederholt zur Sprache gekommen ist, ohne ein Ende gefunden zu haben, und in der Hoffnung, dies Ende endlich zu erzielen.

Zunächst ist zu bemerken, dass Kopp, wie auch Herrn Meyerhoffer bekannt ist, nicht der Entdecker der Knicke in den Löslichkeitslinien ist. Diese Entdeckung rührt, soweit bekannt, von Gay-Lussac her, und diesem muss man auch, wie ich glaube, den ersten Nachweis zuschreiben, dass der Gipfel in der von ihm bestimmten Löslichkeitslinie des Natriumsulfats mit dem „Schmelzpunkt" des Glaubersalzes der Temperatur nach übereinkommt.

Kopp nähert sich in der oben angeführten Stelle offenbar einigermassen der heutigen Auffassung. In einem entscheidenden Punkte aber ist die seine von der heutigen verschieden, und zwar in seiner Annahme, dass gleichzeitig mit dem Eintreten der neuen Löslichkeitslinie auch eine Änderung in der Beschaffenheit der Lösung eintritt. Herr Meyerhoffer hebt selbst diesen Unterschied hervor. Bei der massgebenden Bedeutung desselben scheint mir der Schritt von Kopps Vorstellung, dass gleichzeitig die feste Phase und die Lösung sich sprungweise beim Knickpunkte ändern, zu der heutigen, dass diese Änderung nur bei der festen Phase vorhanden ist, erheblich genug, um besonders gekennzeichnet zu werden. Diese Erkenntnis nun, und die daraus erfolgende, dass die sprungweise Änderung in der Beschaffenheit der festen Phase der notwendige und zureichende Grund für das Auftreten von Knicken in den Lösungslinien ist, wurde, soweit mir bekannt, zuerst von mir an den erwähnten Stellen meines Lehrbuches allgemein

ausgesprochen, nachdem sie mir lange vorher aus eigenen experimentellen Erfahrungen geläufig geworden war.

In der That habe ich etwa im Jahre 1875 unter dem Einflusse von Kopps und Löwels Darstellung mich um die Entdeckung der sprungweisen Änderung des Zustandes von Glaubersalzlösungen in der Gegend von 30° ernstlich genug bemüht, und der Misserfolg dieser Unternehmung, die zu meinen ersten selbständigen wissenschaftlichen Schwimmversuchen gehört, hat mir seinerzeit einen so tiefen Eindruck gemacht, dass ich meine Apparate und den Arbeitstisch, auf welchem sie aufgebaut waren, noch jetzt nach mehr als einem Vierteljahrhundert zum Malen anschaulich vor Augen habe. Ich hatte mir ein sehr empfindliches Dilatometer gebaut, füllte es mit nahezu gesättigter Glaubersalzlösung und hoffte, durch Bestimmung der Wärmeausdehnung in der Gegend von 30° die dort erwartete Änderung im Zustande der Lösung zu erkennen. Obwohl meine Lösung innerhalb 5° durch die ganze Skala des Instruments ging, ergab sich bei der nachmaligen Aufzeichnung des scheinbaren Volums als Funktion der Temperatur nicht die geringste Andeutung eines Sprunges oder sonst einer besonderen Erscheinung beim Durchschnittspunkte der Löslichkeitslinien. Spätere Arbeiten vom Jahre 1880 lieferten mir auf einem ganz anderen Gebiete, dem des chemischen Gleichgewichts zwischen Calciumoxalat und Säuren, sehr schlagende Beispiele für den bestimmenden Einfluss der festen Phase und bewirkten im Verein mit jenen früheren Erfahrungen die im Lehrbuche 1885 ausgesprochene allgemeine Erkenntnis.

Hosted by Google

Referate.

112. Eine Atomgewichtstafel für 77 Elemente von Theodore William Richards (Proc. Amer. Acad. **37**, 600—601. 1902). Die Abweichungen von den vom Verf. im vergangenen Jahre angenommenen Werten (**40**, 109) sind unwesentlicher Natur; die bedeutendsten finden sich beim Calcium und beim Eisen, deren Atomgewichte bezw. zu 40·13 statt 40·1 und zu 55·88 statt 55·9 angenommen werden.

A. A. Noyes.

---

113. Die Berechnung der Atomgewichte von F. W. Clarke (Amer. Chem. Journ. **27**, 321—328. 1902). Der Meinung des Verf. nach sollte jedes experimentell bestimmte Verhältnis (wie beispielsweise $CaF_2 : CaSO_4$) nicht, wie es gewöhnlich geschieht, zur Berechnung des Atomgewichtes eines einzelnen Elementes (z. B. des Fluors) verwendet werden; vielmehr sollte es, wo es nur angeht, mit anderen Verhältnissen kombiniert werden und auf diese Weise zur Kenntnis der Atomgewichte aller in Betracht kommenden Elemente beitragen; der experimentelle Fehler würde sich dabei auf alle diese Elemente verteilen, anstatt auf ein einziges unter ihnen zu fallen. Sind mehr Verhältnisse bestimmt worden, als der Zahl der in ihnen vorkommenden Atomgewichte entspricht, so lässt sich durch die Methode der kleinsten Quadrate eine Reihe von Normalgleichungen ableiten, durch deren Auflösung der wahrscheinlichste Wert jedes der Elemente erhalten wird. Der Verf. veranschaulicht dies Verfahren durch eine Berechnung der Atomgewichte von sieben Elementen (Ag, Cl, Br, J, N, Na, K) aus 30 experimentell bestimmten Verhältnissen. Die Hauptschwierigkeit besteht in der Zuweisung geeigneter Wertfaktoren den einzelnen durch den Versuch ermittelten Verhältniszahlen.

A. A. Noyes.

---

114. Eine Neubestimmung des Atomgewichts von Lanthan von Harry C. Jones (Amer. Chem. Journ. **28**, 23—34. 1902). Lanthanoxyd wurde dargestellt durch fraktionierte Krystallisation einer grossen Menge ungewöhnlich reinen Ammonlanthannitrats, Glühen des Salzes, Auflösen des Oxyds in verdünnter Salpetersäure, Ausfällen aus der sauren Lösung mittels Oxalsäure, Erhitzen des Oxalats und Reinigung des Oxyds durch nochmaliges Auflösen in Salpetersäure, Fällen mit Oxalsäure und Glühen des Oxalats. Durch spektroskopische Prüfung erwies sich das Oxyd frei von jeder Verunreinigung mit Ausnahme von Spuren von Cer, die zu weniger als 0·01% geschätzt werden. Die Abwesenheit höherer Oxyde wird durch das Fehlen jeder Einwirkung von Wasserstoff bei Rotglühhitze bewiesen. Das Oxyd wurde gewogen und durch Eindampfen mit konzentrierter Schwefelsäure und Erhitzen bis zum konstanten Gewicht ins Sulfat verwandelt. Das erhaltene Sulfat löste sich vollständig in Wasser und erteilte demselben eine vollkommen neutrale Reaktion. Zwölf auf diesem Wege ausgeführte Bestimmungen des Verhältnisses $La_2O_3 : La_2(SO_4)_3$ gaben sehr gut übereinstimmende Zahlen, wobei sich

als Mittelwert für das Atomgewicht die Zahl 138·77 ergab. Die von Richards und Clarke in ihren letzten Berichten adoptierten Werte waren bezw. 138·5 und 138·6. *A. A. Noyes.*

115. Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Calciums von Theodore William Richards (Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 374—377. 1902). Die Verhältniszahl $CaCl_2 : 2\,AgCl$ wurde durch die in Verf. Laboratorium schon mehrfach bei anderen Halogenverbindungen zur Verwendung gelangte Methode bestimmt. Drei verschiedene Calciumchloridproben wurden gebraucht und ergaben Zahlen, die innerhalb eines 0·01 % übereinstimmten; zwei unter ihnen wurden aus Vermontschen Marmor dargestellt, wobei das Nitrat in einem Falle zehnmal, im anderen Falle zwanzigmal umkrystallisiert wurde; die dritte Probe wurde durch dasselbe Verfahren aus Marmor italienischer Herkunft dargestellt. Das endgültige Mittel aus fünf Bestimmungen ist gleich 40·126, welcher Wert mit den von Hinrichsen gefundenen 40·142 (**39,** 311) und 40·138 (**40,** 748) gut übereinstimmt.

A. A. Noyes.

116. Das Atomgewicht von Arsen von Clarence Ebaugh (Journ. Amer. chem. Soc. **24,** 489—497. 1902). Bei 150—170° getrocknetes Silberarseniat wurde zuerst durch Erhitzen in Chlorwasserstoffgas in Chlorsilber umgewandelt und darauf durch Wasserstoff zu Silber reduziert. Bleiarseniat wurde ebenfalls bei 150—170° getrocknet und durch Erhitzen in Chlor-, resp. Bromwasserstoffgas ins Chlorid, resp. Bromid verwandelt. Die aus den vier folgenden Verhältniszahlen abgeleiteten Atomgewichte sind:

$Ag_3AsO_4 : 3\,AgCl$ (8 Best.)	$75{\cdot}004 \pm 0{\cdot}012$
$Ag_3AsO_4 : 3\,Ag$ (7 Best.)	$74{\cdot}975 \pm 0{\cdot}015$
$Pb_3As_2O_8 : 3\,PbCl_2$ (8 Best.)	$75{\cdot}022 \pm 0{\cdot}009$
$Pb_3As_2O_8 : 3\,PbBr_2$ (3 Best.)	$75{\cdot}004 \pm 0{\cdot}021$
Mittel (26 Best.)	$75{\cdot}008 \pm 0{\cdot}006$

A. A. Noyes.

117. Das periodische System und die Eigenschaften anorganischer Verbindungen. IV. Die Löslichkeit der Doppelsulfate von der Formel $M_2^I M^{II} (SO_4)_2 . 6\,H_2O$ von James Locke (Amer. Chem. Journ. **27**, 455—481. 1902). In der nachstehenden Tabelle sind die vom Verf. bestimmten Löslichkeiten von 30 Salzen vom im Titel angegebenen Typus, ausgedrückt in Molen pro Liter, zusammengestellt, wobei die Reihenfolge in den vertikalen ebenso wie in den horizontalen Zeilen im allgemeinen die der wachsenden Werte ist.

	Ni	*Zn*	*Co*	*Cu*	*Mg*	*Fe*	*Mn*	*Cd*
Tl	0·070	0·129	—	0·122	—	—	—	—
Rb	0·142	0·236	0·220	0·241	0·521	0·579	0·857	1·615
K	0·209	0·393	0·391	0·350	—	—	—	—
NH_4	0·264	0·480	0·513	—	0·791	1·044	1·321	2·125
Cs	0·495	0·738	0·810	0·882	1·106	1·967	1·570	2·455

Die Reihe, in die sich die Löslichkeiten der Salze der fünf einwertigen Metalle ordnen, bleibt dieselbe, welches auch das zweiwertige Metall ist. Von drei oder vier nicht stark ausgesprochenen Ausnahmen abgesehen, gilt dieselbe Regel

Hosted by Google

von den Löslichkeiten der Salze der acht zweiwertigen Metalle, unabhängig von der Natur des einwertigen Metalles. — Dieselbe Regelmässigkeit stellte sich schon früher bei den Alaunen heraus (**40**, 110). Das allgemeine darin steckende Prinzip wird vom Verf. in folgender Weise ausgedrückt: „In einer Gruppe von isomorphen (Doppel)verbindungen ist der Einfluss eines gegebenen Elementes auf die Löslichkeit seiner Verbindungen konstant.“ Mit anderen Worten, in einer solchen Gruppe ist die Löslichkeit eine Funktion der Natur der einzelnen Salzkomponenten, nicht aber irgend welcher zwischen denselben bestehenden Beziehungen.

Die Löslichkeitswerte wurden einer mathematischen Betrachtung unterworfen, woraus hervorging, dass die Löslichkeiten S_1 und S_2 der zwei Salze eines beliebigen einwertigen Metalles und zwei bestimmter zweiwertiger Metalle durch einen Ausdruck folgender Gestalt verknüpft sind:

$$S_1 + a S_2^2 + b S_2 + c,$$

worin a, b, c Konstanten sind, welche von der Natur der zwei zweiwertigen Metalle abhängig, von der des einwertigen Metalles aber unabhängig ist. Um die drei Konstanten zu bestimmen, wurden die Löslichkeiten dreier Salzpaare benutzt, während die Genauigkeit der Beziehung durch Berechnung der Löslichkeit eines Salzes eines vierten (und beim Nickel und Zink auch eines fünften) Salzpaares bestätigt wurde.

Der Verf. hebt besonders die Thatsache hervor, dass die Reihe in die sich die Löslichkeitswerte der Salze ordnen, nicht einmal dann mit der Reihenfolge der Atomgewichte der Elemente übereinstimmt, wenn diese letzteren zu einer und derselben Gruppe des periodischen Systems gehören. Die Reihen der Löslichkeiten sind: *Rb*, *K*, *Cs*; *Zn*, *Mg*, *Cd* und *Ni*, *Co*, *Fe*. *A. A. Noyes.*

---

118. Elektroaffinität als Basis für die Systematisierung der anorganischen Verbindungen von R. Abegg und G. Bodländer (Amer. Chem. Journ. **28**, 220—228. 1902). In Erwiderung auf Lockes Kritik (**41**, 377) ihrer theoretischen Ansichten, denen gemäss Ionen, die sich leicht entladen (von kleiner „Elektroaffinität“), erstens Salze zu bilden bestrebt sind, welche in Bezug auf diese Ionen ein kleines Löslichkeitsprodukt besitzen, und zweitens zur Bildung komplexer Ionen geneigt sind, leugnen die Verfasser, dass sie die Absicht hatten, die Elektroaffinität als den einzigen die Löslichkeit bestimmenden Faktor aufzustellen. In erster Linie muss die Wirkung der Faktoren, wie geringe Dissociation, Bildung von hydratierten und komplexen Ionen und, im Falle von Doppelsalzen, die Gegenwart gemeinschaftlicher Ionen, berücksichtigt werden, die sämtlich zwar die Gesamtlöslichkeit des Salzes beeinflussen, nicht aber das Löslichkeitsprodukt der einfachen Ionen. Ausserdem, erkennen die Verff. an, dass dies letztere Produkt ebenso gut von der Natur der festen Substanz, wie von der Elektroaffinität der Ionen abhängt; im Zusammenhange hiermit möchte der Ref. hervorheben, dass durch Beschränkung des Vergleiches der Löslichkeiten auf Gruppen isomorpher Verbindungen dieser Faktor, der von fundamentaler Bedeutung sein muss, zu einem grossen Teile eliminiert werden könnte. Die Verff. geben auch zu, dass bei der Bildung komplexer Ionen Atomaffinitäten ebenso gut ins Spiel kommen wie Elektroaffinitäten, und dass bei der Bildung von Metallammoniakverbindungen die Löslichkeit des Metallhydroxyds ein wichtiger Faktor ist. Da die scheinbaren Abweichungen von der Theorie durch diese und andere mögliche Annahmen erklärt

Hosted by Google

werden können, geben die Verff. ihrer Überzeugung Ausdruck, dass ihre Theorie eine fundamentale Wahrheit enthält und einer weit ausgedehnteren Prüfung wert ist.

A. A. Noyes.

---

119. **Die Herstellung von Zellen zur Messung hoher osmotischer Drucke** von H. N. Morse und J. C. W. Frazer (Amer. Chem. Journ. **28,** 1—23. 1902). Die Abhandlung enthält eine Beschreibung der mechanischen Einrichtungen, die zur Verbindung der elektrolytisch dargestellten Ferrocyanidmembranen (**40,** 505) mit dem Manometer gebraucht wurden und auch für hohe Drucke dicht sein sollten. Die bedeutenden Schwierigkeiten, denen man begegnete, wurden fast ausschliesslich durch Undichtheit und Zerbrechen des Apparates verursacht, nicht aber durch Unvollkommenheiten in der Membran. Es gelang am Ende, einen Apparat zu konstruieren, mit einer Zelle von mehr als 200000 Ohm Widerstand, der, mit einer molaren Rohrzuckerlösung gefüllt, innerhalb $1^3/_4$ Stunden einen Druck von 31·4 Atmosphären bei 25° entwickelte, nach welcher Zeit das Glasrohr, welches die poröse Zelle mit dem Manometer verband, zerbrach. Die Bedingungen, die zur Herstellung einer solchen perfekten Membran wesentlich sind, sind aber noch nicht festgestellt worden. Angenäherte Messungen mit $^1/_2$-molarer und molarer Rohrzuckerlösung zeigen, dass bei 20—25° der osmotische Druck der ersteren ungefähr 13·5 Atmosphären beträgt, der der letzteren grösser als 31·4 Atmosphären ist; beide Werte sind bedeutend höher als die Zahlen 12, bezw. 24 Atmosphären, die sich nach Boyles Gesetz berechnen.

A. A. Noyes.

---

120. **Die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers in konzentrierten Lösungen gewisser Elektrolyte und die Leitfähigkeit solcher Lösungen** von Harry C. Jones und Frederick H. Getman (Amer. Chem. Journ. **27,** 433—444. 1902). In Fortsetzung früherer Untersuchungen (**36,** 511. 623) bestimmten die Verff. die Gefrierpunktserniedrigung und die Leitfähigkeit bei 0° von Lösungen von Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Kaliumhydroxyd, Calcium-, Strontium- und Baryumchlorid, und von Natrium- und Kaliumnitrat bis zu zwei- und dreifachmolaren Konzentrationen. Mit Ausnahme der zuletzt genannten zwei Substanzen hat die molekulare Erniedrigung ein Minimum unterhalb 0·5-molarer Konzentrationen. Die molekulare Leitfähigkeit sämtlicher Substanzen nimmt mit zunehmender Konzentration stetig ab.

A. A. Noyes.

---

121. **Über die Herunterdrückung des Gefrierpunktes in wässerigen Lösungen von Elektrolyten** von J. G. MacGregor (Trans. Royal. Soc. Canada **6,** Ser. III, 3—19. 1900). Die Abhandlung besteht aus Rechnungen, die sich auf früher veröffentlichte Versuche gründen, und durch die gezeigt wird, dass die molare Gefrierpunktsdepression eine Funktion von der Form $K(1-\alpha)+b\alpha$ ist, wo α der Dissociationsbruch, und K und b empirische Konstanten sind, welche ihren numerischen Werten nach von den theoretischen (1·86, 3·72 etc.) nicht sehr abweichen.

A. A. Noyes.

---

122. **Über die Depression des Gefrierpunktes in Lösungen, welche Salzsäure und Schwefelsäure enthalten** von James Barnes (Trans. Royal Soc. Canada **6,** Ser. III, 37—54. 1902). Versuche werden mitgeteilt über die Leitfähig-

Hosted by Google

keiten bei 0° der beiden Säuren zwischen 0·001- und 0·3-molaren Konzentrationen, über die Gefrierpunkte derselben Lösungen zwischen 0·02- und 0·3-molaren Konzentrationen und über die Gefrierpunkte von Lösungen zwölf verschiedener Mischungen der beiden Säuren. Es wird gezeigt, dass die Gefrierpunkte dieser Mischungen aus den empirisch gefundenen molekularen Gefrierpunktserniedrigungen und Dissociationsgraden der Komponenten unter der Annahme, dass Schwefelsäure nur nach dem Schema $H^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ und SO_4'' dissociiert ist, berechnet werden können, und dass die so berechneten Werte mit den beobachteten innerhalb 0·002° übereinstimmen. *A. A. Noyes.*

---

123. Über das relative Volum schwacher wässeriger Lösungen gewisser Sulfate und des in ihnen enthaltenen Wassers von Charles M. Pasea (Trans. Royal Soc. of Canada **6**, Ser. III, 27—36. 1902). Es wurden Messungen der Dichte bei 18° von 0·005—0·06-molaren Lösungen der Sulfate des Natriums, Mangans, Kadmiums und zweiwertigen Eisens ausgeführt. Im Falle der letzten beiden Salze war unterhalb 0·01—0·03-molarer Konzentration das Volum der Lösung kleiner (in maximo um 0·01 %) als das des in ihr vorhandenen reinen Wassers. Aus früher ausgeführten Versuchen wird abgeleitet, dass dasselbe für die Sulfate der meisten zweiwertigen Metalle zutrifft. Natriumsulfat und andere Alkalisulfate zeigen dagegen keine Kontraktion in ihren Lösungen. Bei Mangansulfat ist die Kontraktion kaum zu beobachten. *A. A. Noyes.*

---

124. Analytische Chemie und die Phasenregelklassifikation von Wilder D. Bancroft (Journ. Phys. Chem. **6**, 106—117. 1902). Die Abhandlung enthält eine allgemeine Diskussion der Beziehungen zwischen physikalischer und analytischer Chemie. Die Phasenregel wird als von grundlegender Wichtigkeit angesehen; das viel nützlichere Massenwirkungsgesetz wird dagegen nicht einmal erwähnt. *A. A. Noyes.*

---

125. Die Nomenklatur der Varianz von J. E. Trevor (Journ. Phys. Chem. **6**, 136—137. 1902). An Stelle der hybriden Ausdrücke Mono-, Di- und Polyvariant werden die reinen lateinischen Zusammenstellungen Uni-, Bi- und Multivariant vorgeschlagen. Denselben Vorschlag hat früher Richards gemacht (**26**, 690). Ausserdem schlägt der Verf. den Gebrauch des Wortes „invariant“ an Stelle des ungeschickteren „non-variant“ vor. *A. A. Noyes.*

---

126. Synthetische Analyse fester Phasen von Wilder D. Bancroft (Journ. Phys. Chem. **6**, 178—184. 1902). Um die durch adhärierende Mutterlauge verursachte Schwierigkeit zu vermeiden, schlägt der Verf. vor, die Zusammensetzung der sich aus einer Lösung ausscheidenden festen Phase, die aus zwei Komponenten bestehen darf, dadurch zu bestimmen, dass eine dritte Komponente hinzugefügt wird, und die Lösung in Bezug auf diese Komponente vor und nach Abscheidung der festen Phase analysiert wird; ein anderes Verfahren besteht darin, dass die Lösung und feste Phase bei gewünschter Temperatur ins Gleichgewicht gebracht werden. Nachdem die Lösung analysiert ist, werden die beiden Komponenten in wechselnden Proportionen hinzugefügt, bis solche Proportionen getroffen werden,

Hosted by Google

dass nach Wiederherstellung des Gleichgewichtes die Zusammensetzung der Lösung keine Veränderung zeigt. Die feste Phase muss dann die beiden Komponenten in den so gefundenen Proportionen enthalten. *A. A. Noyes.*

---

127. Über die Mischkrystalle aus Silberchlorat und Natriumchlorat und ihre Lösungen von H. W. Foote (Amer. Chem. Journ. **27**, 345—354. 1902) Natrium- und Silberchlorat bilden bekanntlich zwei Reihen von Mischkrystallen. Der Verf. bestimmte die Zusammensetzung der beiden Arten und die Konzentration der Lösung in Bezug auf jedes Salz, wenn beide Krystallformen sich gleichzeitig bei 12, 25, 35 und 50° ausscheiden. Die Zusammensetzung der Krystalle variiert mit der Temperatur, genau wie bei den schon früher untersuchten Salzen (**41**, 373). Ähnliche Versuche mit Lösungen, aus denen sich nur eine Krystallform ausscheidet, zeigen, dass das Molekularverhältnis des Natriumchlorats zum Silberchlorat immer grösser ist in der Lösung, als in den Mischkrystallen, und dass die beiden Verhältnisse sich einander um so mehr nähern, je höher die Temperatur ist. Es wird nicht deutlich gemacht, dass die Resultate von irgend einer allgemeinen Bedeutung sind. *A. A. Noyes.*

---

128. Flüssigkeitsgemische mit einem Siedepunktsminimum von Clifford D. Holley (Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 448—457. 1902). Siedepunktskurven, die sich über das ganze Konzentrationsbereich erstrecken, werden für sechs Reihen binärer Mischungen, die sich aus Amylbromid oder Amyljodid und Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol zusammensetzen, ebenso wie für Gemische aus Amylalkohol und Amylacetat mitgeteilt. Unter diesen Gemischen zeigen fünf ein deutliches Siedepunktsminimum. Im Falle der übrigen zwei (Amyljodid mit Propyl- oder Isobutylalkohol) bleibt der Siedepunkt des Alkohols fast unverändert, bis 30—50% des Jodids hinzugefügt worden sind. Neun andere Reihen binärer Mischungen, von denen jede irgend eine Amylverbindung als eine der Komponenten hat, wurden untersucht; bei keiner derselben bildete sich ein konstant siedendes Gemisch, und die entsprechenden Siedepunktsdaten werden nicht mitgeteilt.

A. A. Noyes.

---

129. Die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Arsensäure von L. W. McCay (Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 661—667. 1902). Die Abhandlung bezweckt, eine Erklärung der Umwandlung der Arsensäure in Sulfoarsensäuren durch einen Überschuss von Schwefelwasserstoff auf Grund der Ionentheorie zu liefern. Die Erklärung besteht in der Annahme, dass die folgenden Reaktionen nacheinander stattfinden:

$$As(OH)_5 = As(OH)_4^{\cdot} + OH',$$
$$As(OH)_4^{\cdot} + SH' = As(SH)(OH)_4 (= AsS(OH)_3 + H_2O),$$
$$As(SH)(OH)_4 = As(SH)(OH)_3^{\cdot} + OH',$$
$$As(SH)(OH)_3^{\cdot} + SH' = As(SH)_2(OH)_3 \text{ etc.}$$

Das durch die erste und dritte Reaktion erzeugte basische Ion kann wohl in merklichen Mengen vorhanden sein, da die OH'-Konzentration durch die der säureartigen Dissociation der Arsensäure entstammenden $H^{\cdot}$-Ionen auf einen sehr kleinen Wert gebracht wird. Die Konzentration der Wasserstoffionen wird durch Zusatz

Hosted by Google

von Salzsäure oder Schwefelsäure vergrössert, und dies erklärt den bekannten beschleunigenden Effekt dieser Säuren auf die Reaktionen. *A. A. Noyes.*

---

130. Reaktionen zwischen sauren und basischen Amiden in flüssigem Ammoniak von Edward C. Franklin und Orin H. Stafford (Amer. Chem. Journ. **28**, 83—107. 1902). In Übereinstimmung mit der schon früher bekannten Thatsache, dass die sauren sowohl wie die basischen Amide, in flüssigem Ammoniak gelöst, Leiter der Elektrizität sind, wird jetzt gezeigt, dass mehrere unter ihnen in diesem Lösungsmittel augenblicklich aufeinander reagieren nach dem Schema:

$$K^{\cdot} + NH_2' + CH_3CONH' + H^{\cdot} = CH_3CONH' + K^{\cdot} + NH_3,$$

welches vollkommen analog der Neutralisation der Säuren und Basen in wässeriger Lösung ist. Das zweite Wasserstoffatom in der NH_2-Gruppe der sauren Amide lässt sich ebenfalls vermittelst Umsetzung mit Kaliumamid durch Metall ersetzen. *A. A. Noyes.*

---

131. Über die Hemmung chemischer Reaktionen durch fremde Substanzen von S. W. Young (Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 297—327. 1902). Es wird gezeigt, dass die Reaktion zwischen Sauerstoff und Natriumsulfit durch sehr geringe Mengen verschiedenartigster Substanzen, wie Alkaloide, Rohrzucker, Glycerin, Äthylalkohol, Resorcin, Cyankalium, salzsaures Hydroxylamin und Chlorammonium bedeutend verlangsamt („inhibited") wird. Bigelow (**26**, 493) hat bereits früher gezeigt, dass dasselbe für eine grosse Zahl anderer Substanzen gilt. Der hemmende Einfluss auf die Reaktion ist immer dann am grössten, wenn die Lösung alkalisch ist: Brucin, Chinin, Morphin und Rohrzucker verlangsamen dann die Reaktion in merklicher Weise sogar in einer zweimilliontel molaren Lösung. Die hemmende Wirkung tritt nicht augenblicklich ein, sondern zu ihrer Entwickelung ist eine gewisse Zeit notwendig; in manchen Fällen wird sogar am Anfang eine Beschleunigung bewirkt. Erklärungen dafür werden nicht versucht. *A. A. Noyes.*

---

132. Die Inaktivität der Lipase gegenüber den Salzen gewisser Säureäther betrachtet im Lichte der elektrolytischen Dissociationstheorie von J. H. Kastle (Amer. Chem. Journ. **27**, 481—486. 1902). Es wurde festgestellt, dass Lipase, das hepatische Enzym, die Eigenschaft besitzt, eine grosse Anzahl von Estern ein- und zweibasischer Säuren zu hydrolysieren, dagegen ist sie vollständig inaktiv gegen die Kalium- und Natriumsalze der Säureester (wie Natriumäthylsuccinat), obwohl es dabei weder vergiftet, noch den neutralen Estern gegenüber inert gemacht wird. Da ausserdem gewisse Amide solcher sauren Ester (wie z. B. Äthyloxamat) hydrolysiert werden, so betrachtet es der Verf. als wahrscheinlich, dass die Ursache der Unwirksamkeit des Enzyms den Salzen gegenüber in der elektrolytischen Dissociation der letzteren zu suchen ist. *A. A. Noyes.*

---

133. Verschiedene Aktivitätsgrade der X-Strahlen von John O. Heinze jr. (Amer. Journ. of Sc. (4) **13**, 313—314. 1902). Von einer Reihe von X-Strahlen, erzeugt durch Variierung der Stromstärke in der sekundären Wickelung, hatten diejenigen die geringste Wirkung auf eine photographische Platte, welche auf einem Schirm die glänzendste Fluorescenz hervorbrachten. *A. A. Noyes.*

Hosted by Google

Bücherschau.

Notions fondamentales de chimie organique par Ch. Moureu. 292 S. Paris, Gauthier-Villars 1902.

Auffallend spät beginnt bei unseren westlichen Nachbarn das breitere Bedürfnis nach modernen Lehrbüchern der organischen Chemie sich zu entwickeln, das bei uns durch eine fast unübersehbare Anzahl brauchbarer, zum Teil vortrefflicher Werke seit zwei oder drei Jahrzehnten befriedigt wird. So finden wir in dem vorliegenden Büchlein wesentlich den gleichen Stoff wieder, den die erwähnten Werke behandeln, und zwar in einer recht übersichtlichen, geschickt auf das wesentliche reduzierten Gestalt. Nur ist der gleiche pädagogische Fehler noch vorhanden, den wir bei uns eben abzuthun beginnen: mehr als ein Fünftel des ganzen Textes ist von einer „Einleitung“ in Anspruch genommen, in welcher sich allgemeine Erörterungen zusammengestellt finden, für die das experimentelle Material, das sie erforderlich macht, und zu dessen Klärung sie vorhanden sind, erst viel später beigebracht wird. So ist zum Verständnis dieser Einleitung bereits eine ziemlich gute Kenntnis der organischen Chemie erforderlich, während diese Kenntnis doch erst später dem Texte entnommen werden soll. Es muss also auch hier wieder die allgemeine Forderung ausgesprochen werden, solche Dinge an passender Stelle innerhalb der Beschreibung der einzelnen Stoffe und Stoffgruppen zu bringen. Dies ist gleichzeitig ein vortreffliches Mittel, um die Monotonie der systematischen Aufzählung, an welcher derartige Lehrbücher naturgemäss leiden müssen, auf die wirksamste Weise zu unterbrechen. *W. O.*

Geschichte der Sulfitzellstoff-Fabrikation von F. Fittica. 47 S. Leipzig, S. Hirzel 1902. Preis M. 1.—.

Den Inhalt des vorliegenden Schriftchens bildet nicht sowohl eine eingehendere Geschichte der chemischen oder technischen Entwickelung des in Frage stehenden Problems, als vielmehr wesentlich eine Darlegung der privatrechtlichen Schwierigkeiten, welche der Erfinder des Sulfitverfahrens, A. Mitscherlich, bei der Einführung und Verwertung seines Verfahrens hat durchmachen müssen. In dieser Beziehung ist es sehr lehrreich. *W. O.*

Über den Ursprung und die gegenseitige Beziehung der Krystallformen. Rektoratsrede, Freiburg i. d. Schweiz, von H. Baumhauer. Freiburg i. d. S., Buchdruckerei des Werkes vom heiligen Paulus.

Der Verf. giebt allgemeine Betrachtungen, die auf die Darlegung der Bedeutung hinauslaufen, welche den Ätzfiguren für die Erforschung der Krystalle zukommt. Als Aufgabe der krystallographischen Wissenschaft bezeichnet er die Ermittelung der Struktur und Gestalt der Krystallmoleküle. Hierbei macht er offenbar die ihm als selbstverständlich erscheinende, aber doch wohl noch ganz unbewiesene Annahme, dass es solche Moleküle giebt. *W. O.*

Hosted by Google

Über den Zusammenhang zwischen Konstitution und kryoskopischem Charakter von Lösungsmitteln.

Nach Versuchen von **G. Mann** und **E. Gierig.**

Von

K. Auwers.

(Mit 12 Figuren im Text.)

Vor einigen Jahren[1]) habe ich nachgewiesen, dass zwischen dem kryoskopischen Verhalten von Lösungsmitteln und ihrer Konstitution ähnliche Beziehungen bestehen, wie sie früher für gelöste Stoffe aufgefunden worden sind. Die damaligen Versuche liessen deutlich erkennen, dass der Eintritt bestimmter Substituenten den kryoskopischen Charakter eines Lösungsmittels in gesetzmässiger Weise verändert. Auch war bereits bemerkbar, dass die einzelnen Substituenten eine sehr verschiedene kryoskopische Wirkung ausüben, je nachdem sie in das Molekül eines Lösungsmittels oder einer gelösten Substanz eingetreten sind. Eine genauere Vergleichung der Wirkungsart und des Wirkungswertes der verschiedenen Elemente und Radikale als Substituenten von Lösungsmitteln konnte jedoch damals noch nicht durchgeführt werden, da die für jene orientierenden Versuche gewählten Medien zu verschiedenartig waren, und überdies nur eine beschränkte Zahl von Substituenten untersucht wurde.

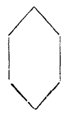
Ich habe mich daher bemüht, die kryoskopische Natur einer Reihe von Lösungsmitteln festzustellen, bei denen der Einfluss des jedesmaligen Substituenten frei von störenden Einflüssen hervortreten musste. Am geeignetsten erschienen hierzu die Paraderivate des Toluols, da sie meist fest sind, bequem liegende Schmelzpunkte besitzen und verhältnismässig leicht und billig in grösseren Mengen zu beschaffen sind. Allerdings ist die Stammsubstanz, das Toluol selbst, für kryoskopische Versuche nicht verwendbar, da es auch bei tiefen Temperaturen flüssig bleibt. Indessen fällt dieser Übelstand nicht ins Gewicht, denn da der kryoskopische Einfluss der Alkyle sehr gering ist, kann man unbedenklich

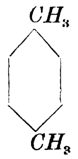
[1]) Diese Zeitschr. **30**, 300 (1899).

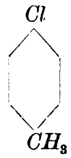
Hosted by Google

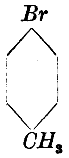
als Vergleichssubstanz an Stelle des Toluols das Benzol verwenden. Abgesehen von früheren Versuchen braucht man nur die folgenden Kurventafeln zu durchmustern, um zu erkennen, dass das Benzol und sein Paradimethylderivat, das *p*-Xylol, in ihrem kryoskopischen Charakter völlig übereinstimmen. Der Ersatz des Monomethylbenzols durch das Benzol selbst kann somit bei der Vergleichung mit den Substitutionsprodukten keinen merklichen Fehler hervorrufen.

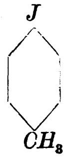
Als Substituenten gelöster Stoffe sind, von komplizierteren Verbindungen abgesehen, im wesentlichen folgende Elemente und Radikale auf ihre kryoskopische Wirkung hin untersucht worden: Alkyle, Chlor, Brom, Jod und die Gruppen NO_2, CO_2R, CN und CHO. Auch über den Einfluss der Amidogruppe liegen einige Beobachtungen vor. Dementsprechend war es wünschenswert, folgende Reihe von Lösungsmitteln zu prüfen:

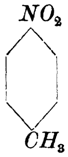

Benzol

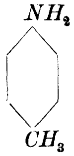

p-Xylol

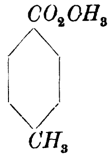

p-Chlortoluol

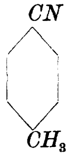

p-Bromtoluol

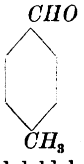

p-Jodtoluol


p-Nitrotoluol


p-Toluidin


p-Toluylsäure-methylester


p-Tolunitril


p-Tolylaldehyd

Aus dieser Reihe scheidet jedoch der nur in flüssigem Zustand bekannte *p*-Tolylaldehyd aus; statt seiner einen der weniger leicht zugänglichen höher methylierten, festen Aldehyde zu untersuchen, ist vorläufig unterlassen worden. Leider gelang es auch nicht mit *p*-Tolunitril als Lösungsmittel brauchbare Bestimmungen zu erhalten, da Lösungen in diesem Mittel nur sehr langsam und vielfach in unregelmässiger Weise erstarrten. Einstweilen ist daher auf die Untersuchung dieser Verbindung verzichtetet worden, doch ist es nicht ausgeschlossen, dass eine Wiederholung dieser Versuche günstiger verläuft.

Die Prüfung der übrig bleibenden acht Lösungsmittel obiger Tabelle bot keine oder nicht wesentliche Schwierigkeiten. Soweit ihre Depressionskonstanten noch nicht bekannt oder zweifelhaft waren, wurden sie in üblicher Weise ermittelt. Die zu diesem Zweck von Herrn G. Mann ausgeführten Bestimmungen lasse ich hier folgen.

Hosted by Google

Depressionskonstanten.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	K
		1. p-Chlortoluol, $C_7H_7Cl = 126{\cdot}5$.		
		a. Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.		
10·0	0·0964	0·417	0·96	55·4
„	0·1866	0·817	1·87	56·0
„	0·3498	1·517	3·50	55·5
„	0·4622	2·000	4·62	55·4
		b. m-Dinitrobenzol, $C_6H_4O_4N_2 = 168$.		
10·0	0·0704	0·261	0·70	62·3 [1]
„	0·1652	0·571	1·65	58·1
„	0·3408	1·151	3·41	56·7
		c. Phenetol, $C_8H_{10}O = 122$.		
10·0	0·2351	1·070	2·35	55·5
„	0·3348	1·543	3·35	56·2
„	0·4352	1·980	4·35	55·5
				Mittel **56**

2. p-Bromtoluol, $C_7H_7Br = 171$.

Diese Verbindung ist bereits von Paternò[2]) als Lösungsmittel für kryoskopische Untersuchungen verwendet worden. Der Wert der Konstante wurde von ihm aus der Schmelzwärme des p-Bromtoluols zu $K = 82{\cdot}2$ berechnet. In guter Übereinstimmung damit fand Herr Mann als Mittel einer Versuchsreihe $K = 82$.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	K
		Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.		
15·0	0·1095	0·470	0·73	82·4
„	0·2280	0·970	1·52	81·7
„	0·4962	2·120	3·31	82·0
				Mittel **82**

3. p-Jodtoluol, $C_7H_7J = 218$.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	K
		a. Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.		
20·0	0·1744	0·778	0·87	114·2
„	0·3338	1·464	1·67	112·3
„	0·5306	2·304	2·65	111·1
		b. m-Dinitrobenzol, $C_6H_4O_4N_2 = 168$.		
20·0	0·2351	0·820	1·18	117·1
„	0·4888	1·634	2·44	112·3
„	0·7008	2·287	3·50	109·6

[1]) Wurde bei Berechnung des Mittels nicht berücksichtigt.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 272 (1896); Gazz. chim. **26**, II, 1 (1896).

Hosted by Google

g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	K
		c. Phenetol, $C_8H_{10}O = 122$.		
20·0	0·2054	0·980	1·03	116·4
„	0·4855	2·234	2·48	112·3
„	0·6992	3·140	3·50	109·6
			Mittel	**113**

4. p-Toluylsäuremethylester, $C_9H_{10}O_2 = 150$.

g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	K
		a. Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.		
15·0	0·1528	0·500	1·02	62·8
„	0·3418	1·070	2·28	60·1
„	0·5370	1·660	3·58	59·3
15·0	0·1296	0·430	0·86	63·7
„	0·2858	0·948	1·91	63·7
„	0·4418	1·440	2·95	62·6
		b. Phenetol, $C_8H_{10}O = 122$.		
15·0	0·1130	0·383	0·75	62·0
„	0·2268	0·753	1·51	60·8
„	0·3410	1·126	2·27	60·4
		c. Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2 = 182$.		
15·0	0·1300	0·300	0·87	63·0
„	0·3048	0·700	2·03	62·7
„	0·4664	1·070	3·11	62·3
			Mittel	**62**

5. p-Toluidin, $C_7H_9N = 107$.

p-Toluidin ist für kryoskopische Zwecke zuerst von Eykman[1]) benutzt worden, der aus der Schmelzwärme des Körpers den Wert $K = 51·1$ ableitete. Von anderer Seite wurden später höhere Werte gefunden; beispielsweise ist in der von H. Biltz[2]) gegebenen Zusammenstellung von Depressionskonstanten für *p*-Toluidin $K = 56·2$ gesetzt. Einige von Herrn Mann ausgeführte Bestimmungen lieferten den mittleren Wert $K = 53$, der in dieser Arbeit benutzt worden ist.

g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	K
		a. Naphtalin, $C_{10}H_8 = 128$.		
10·0	0·2274	0·940	2·27	52·9
„	0·4800	1·940	4·80	51·7
„	0·7760	3·070	7·76	50·6
		b. Phenetol, $C_8H_{10}O = 122$.		
10·0	0·1408	0·640	1·41	55·5
„	0·4898	2·117	4·90	52·8
„	0·9954	4·040	9·95	49·5[3])

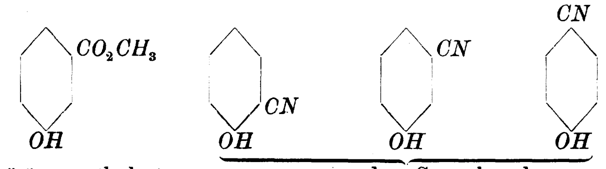
[1]) Diese Zeitschr. 4, 497 (1890).
[2]) Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, S. 82.
[3]) Bei der Berechnung des Mittels nicht berücksichtigt.

Hosted by Google

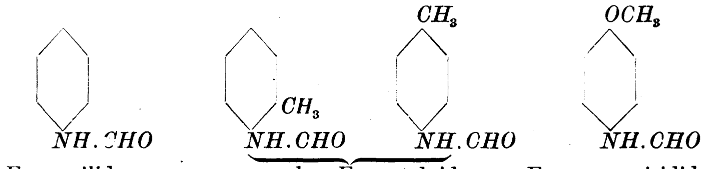
g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	*K*
10·0	0·0976	0·437	0·98	54·6
„	0·1944	0·857	1·94	53·8
„	0·3122	1·370	3·12	53·6
			Mittel	**53**

Als gelöste Substanzen habe ich bei meinen früheren Untersuchungen über kryoskopische Anomalien meist Phenole benutzt. Im vorliegenden Falle war jedoch ihre Verwendung dadurch erschwert, dass gerade die am stärksten abnormen Phenole mit negativen Para- oder Metasubstituenten mit wenigen Ausnahmen in Benzol und Xylol nicht genügend löslich sind. Besonders geeignet erwiesen sich dagegen die Formylderivate der aromatischen Basen, da sie kryoskopisch gleichfalls hervorragend aborm sind und dabei von den meisten Mitteln reichlich aufgenommen werden.

Im ganzen wurden folgende acht Verbindungen verwendet:



m-Oxybenzoësäuremethylester — *o*-, *m*- und *p*-Cyanphenol



Formanilid — *o*- und *p*-Formotoluid — Formo-*p*-anisidid

Die Arbeitsmethode war im allgemeinen dieselbe wie bei den früheren Arbeiten[1]). Im einzelnen ist folgendes zu bemerken:

Das für kryoskopische Zwecke als Lösungsmittel verwendete *p*-Toluidin muss, worauf bereits von anderer Seite hingewiesen worden ist, absolut wasserfrei sein. Auch ist es empfehlenswert, während der Bestimmungen Wasserstoff, der durch Kaliumpermanganat gereinigt und durch Schwefelsäure getrocknet ist, durch den Apparat zu leiten.

Einige Schwierigkeiten verursachten die Bestimmungen in *p*-Toluylsäuremethylester, da die Lösungen, auch wenn der Ester völlig frei von Säure war, worauf man sehr achten muss, eine ungewöhnliche Neigung zur Unterkühlung zeigten. Dadurch, dass man das Quecksilber im Thermometer jedesmal bis zu einem bestimmten, tief liegenden Punkt

[1]) Vergl. besonders Diese Zeitschr. **18**, 595 (1895).

sinken liess und dann durch heftiges Rühren die Krystallausscheidung einleitete, konnten jedoch genügend, d. h. bis auf 0·01° untereinander übereinstimmende Werte der Gefrierpunktserniedrigung erhalten werden.

Bei hygroskopischen Substanzen wurden die Bestimmungen regelmässig in einem Strom eines getrockneten indifferenten Gases ausgeführt.

In der folgenden Tabelle sind die von Herrn G. Mann erhaltenen Versuchsreihen nach den Lösungsmitteln geordnet zusammengestellt. In den sich anschliessenden graphischen Darstellungen sind dagegen jedesmal die Kurven der einzelnen Phenole und Säureamide in den verschiedenen Lösungsmitteln vereinigt, so dass man auf jeder Figur aus der gegenseitigen Lage der Kurven ohne weiteres den Einfluss der verschiedenen Substituenten auf den kryoskopischen Charakter der Lösungsmittel ablesen kann.

Die Kurven sind in derselben Art konstruiert, wie in meiner letzten Arbeit[1]), d. h. als Abscissen dienen die molekularen Konzentrationen, ausgedrückt durch die Anzahl $\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g-Molekül des Lösungsmittels, als Ordinaten die Abweichungen der „kryoskopischen" Molekulargewichte von den theoretischen in Prozenten von diesen.

Tabelle 1.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
a. Versuche in Benzol. $C_6H_6 = 78$. $K = 49$.						
1. Formanilid, $C_7H_7ON = 121$.						
10·0	0·1255	0·420	1·26	0·81	149	+ 23·5
„	0·3815	0·920	3·82	2·46	207	+ 71·4
„	0·7439	1·360	7·44	4·80	274	+126·0
„	1·1969	1·747	11·20	7·72	343	+183·2
2. Formo-*o*-toluid, $C_8H_9ON = 135$.						
10·0	0·1237	0·340	1·24	0·71	182	+ 34·8
„	0·4006	0·900	4·01	2·32	223	+ 64·9
„	0·7928	1·490	7·93	4·58	266	+ 97·1
3. Formo-*p*-toluid, $C_8H_9ON = 135$.						
10·0	0·1362	0·390	1·36	0·79	175	+ 29·3
„	0·3930	0·830	3·93	2·27	237	+ 75·4
„	0·7662	1·247	7·66	4·43	307	+127·6
„	1·2052	1·590	12·05	6·96	379	+180·7

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 314 (1899).

g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{Mol}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
		4. *m*-Oxybenzoësäuremethylester, $C_8H_8O_3 = 152$.				
10·0	0·1881	0·420	1·88	0·97	224	+ 47·3
„	0·4325	0·767	4·33	2·22	282	+ 85·6
„	0·8767	1·210	8·77	4·50	362	+ 138·3
		b. Versuche in *p*-Xylol. $C_8H_{10} = 106$. $K = 43$.				
		1. Formanilid, $C_7H_7ON = 121$.				
10·0	0·1372	0·335	1·37	1·20	176	+ 45·5
„	0·3819	0·695	3·82	3·35	236	+ 95·3
„	0·6493	0·955	6·49	5·69	292	+ 141·6
„	0·9819	1·192	9·82	8·60	354	+ 192·7
„	1·2869	1·355	12·87	11·27	409	+ 237·6
		2. Formo-*o*-toluid, $C_8H_9ON = 135$.				
10·0	0·1140	0·250	1·14	0·90	196	+ 45·3
„	0·3100	0·570	3·10	2·43	234	+ 73·3
„	0·4810	0·810	4·81	3·78	255	+ 89·1
„	0·6298	0·995	6·30	4·95	272	+ 101·7
		3. Formo-*p*-toluid, $C_8H_9OH = 135$.				
10·0	0·1014	0·260	1·01	0·80	168	+ 24·3
„	0·2740	0·520	2·74	2·15	227	+ 67·9
„	0·4702	0·730	4·70	3·69	277	+ 105·2
„	0·6392	0·880	6 39	5·02	312	+ 131·4
		4. *m*-Cyanphenol, $C_7H_5ON = 119$.				
10·0	0·0398	0·120	0·40	0·35	143	+ 19·9
„	0·0832	0·230	0·83	0·74	156	+ 30·7
„	0·1900	0·430	1·90	1·69	190	+ 59·7
		5. *m*-Oxybenzoësäuremethylester, $C_8H_8O_3 = 152$.				
10·0	0·0781	0·173	0·78	0·54	194	+ 27·7
„	0·1603	0·320	1·60	1·12	215	+ 41·8
„	0·2779	0·493	2·78	1·94	242	+ 59·5
„	0·3529	0·583	3·53	2·46	260	+ 71·2
		c. Versuche in *p*-Chlortoluol. $C_7H_7Cl = 126·5$. $K = 56$.				
		1. Formanilid, $C_7H_7ON = 121$.				
10·0	0·0666	0·230	0·67	0·70	162	+ 34·1
„	0·1755	0·490	1·76	1·83	201	+ 67·8
„	0·3107	0·730	3·11	3·25	238	+ 97·0
„	0·4849	0·960	4·85	5·07	282	+ 133·7
„	0·5782	1·070	5·78	6·05	303	+ 150·1
„	0·7688	1·260	7·69	8·04	342	+ 182·4

Hosted by Google

g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{Mol}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
			2. Formo-*o*-toluid, $C_8H_9ON = 135$.			
10·0	0·0792	0·237	0·79	0·74	187	+ 38·7
„	0·1568	0·425	1·57	1·47	207	+ 53·1
„	0·2598	0·660	2·60	2·44	221	+ 63·3
„	0·4628	1·010	4·63	4·34	257	+ 90·1
			3. Formo-*p*-toluid, $C_8H_9ON = 135$.			
10·0	0·0732	0·240	0·73	0·69	171	+ 26·6
„	0·2006	0·520	2·01	1·88	216	+ 60·1
„	0·3321	0·740	3·32	3·11	251	+ 86·2
„	0·5579	1·013	5·58	5·23	309	+ 128·6
			4. Formo-*p*-anisidid, $C_8H_9O_2N = 151$.			
10·0	0·0438	0·117	0·44	0·37	210	+ 38·9
„	0·0864	0·207	0·86	0·72	234	+ 54·7
			5. *m*-Oxybenzoësäuremethylester, $C_8H_8O_3 = 152$.			
10·0	0·0344	0·100	0·34	0·29	193	+ 26·8
„	0·0712	0·180	0·71	0·59	222	+ 45·7
„	0·1176	0·270	1·18	0·98	244	+ 60·5
„	0·2174	0 420	2·17	1·81	290	+ 90·7
			d. Versuche in *p*-Bromtoluol. $C_7H_7Br = 171$. $K = 82$.			
			1. Formanilid, $C_7H_7ON = 121$.			
15·0	0·0867	0·297	0·58	0·82	160	+ 31·8
„	0·1887	0·480	1·26	1·78	215	+ 77·6
„	0·3666	0·800	2·44	3·46	251	+ 107·0
„	0·7457	1·307	4·97	7·03	312	+ 157·8
„	0·9853	1·560	6·57	9·28	345	+ 185·3
			2. Formo-*o*-toluid, $C_8H_9ON = 135$.			
15·0	0·1177	0·290	0·78	0·99	222	+ 64·4
„	0·2523	0·570	1·68	2·13	242	+ 79·3
„	0·3837	0·820	2·56	3·24	256	+ 89·5
„	0·6484	1·260	4·32	5·48	281	+ 108·4
„	0·8270	1·520	5·51	6·98	298	+ 120·4
			3. Formo-*p*-toluid, $C_8H_9ON = 135$.			
15·0	0·0933	0·220	0·62	0·79	232	+ 71·8
„	0·1907	0·400	1·27	1·61	261	+ 93·1
„	0·2865	0·550	1·91	2·42	285	+ 111·0
„	0·6461	1·070	4·31	5·46	330	+ 144·5
			4. Formo-*p*-anisidid, $C_8H_8O_2N = 151$.			
15·0	0·0736	0·210	0·49	0·56	192	+ 26·9
„	0·1588	0·400	1·06	1·20	217	+ 43·6
„	0·2624	0·550	1·75	1·98	261	+ 72·7

Hosted by Google

g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{Mol}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol-Gew. in Prozenten
		5. *o*-Cyanphenol, $C_7H_5ON = 119$.				
15·0	0·0547	0·167	0·37	0·52	179	+ 50·5
„	0·1077	0·270	0·72	1·03	218	+ 83·2
„	0·1679	0·370	1·12	1·61	248	+ 108·4
„	0·2988	0·520	1·99	2·86	314	+ 164·0
		6. *m*-Cyanphenol, $C_7H_5ON = 119$.				
15·0	0·0348	0·110	0·23	0·33	173	+ 45·3
„	0·0598	0·183	0·40	0·57	179	+ 50·1
„	0·0858	0·243	0·57	0·82	193	+ 62·2
„	0·1244	0·333	0·83	1·19	204	+ 71·6
„	0·2096	0·493	1·40	2·01	233	+ 95·4
„	0·2956	0·613	1·97	2·83	264	+ 121·5
		7. *m*-Oxybenzoësäuremethylester, $C_8H_8O_3 = 152$.				
15·0	0·0520	0·130	0·35	0·39	219	+ 43·9
„	0·0968	0·220	0·65	0·73	241	+ 58·2
„	0·1575	0·320	1·05	1·18	269	+ 77·0
„	0·2262	0·430	1·51	1·70	288	+ 89·2
„	0·3183	0·558	2·12	2·39	312	+ 105·1

e. Versuche in *p*-Jodtoluol. $C_7H_7J = 218$. $K = 113$.

g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{Mol}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol-Gew. in Prozenten
		1. Formanilid, $C_7H_7ON = 121$.				
15·0	0·1256	0·554	0·84	1·51	171	+ 41·1
„	0·3410	1·147	2·27	4·10	224	+ 85·1
„	0·6478	1·724	4·32	7·78	283	+ 134·0
„	0·9744	2·167	6·50	11·70	339	+ 180·0
„	1·2619	2·397	8·41	15·16	397	+ 227·7
		2. Formo-*o*-toluid, $C_8H_9ON = 135$.				
15·0	0·1316	0·554	0·88	1·42	179	+ 32·5
„	0·3720	1·258	2·48	4·00	223	+ 65·0
„	0·5806	1·752	3·87	6·25	250	+ 84·9
„	1·1434	2·595	7·62	12·31	332	+ 145·9
„	1·5274	2·915	10·18	16·44	395	+ 192·4
		3. Formo-*p*-toluid, $C_8H_9ON = 135$.				
15·0	0·2446	0·673	1·63	2·63	274	+ 102·9
„	0·5673	1·253	3·78	6·11	341	+ 152·7
„	1·1146	1·967	7·43	11·99	427	+ 216·1
		4. Formo-*p*-anisidid, $C_8H_9O_2N = 151$.				
15·0	0·0512	0·224	0·34	0·49	172	+ 14·0
„	0·1218	0·454	0·82	1·17	202	+ 33·0
„	0·1754	0·602	1·17	1·69	220	+ 45·3
„	0·2310	0·724	1·54	2·22	240	+ 59·2
„	0·2989	0·862	1·99	2·88	261	+ 73·0

Hosted by Google

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol-Gew. in Prozenten
		5. *o*-Cyanphenol, $C_7H_5ON = 119$.				
15·0	0·0712	0·260	0·47	0·87	206	+ 73·4
„	0·2208	0·537	1·47	2·70	310	+ 160·2
„	0·2392	0·568	1·59	2·92	317	+ 166·7
		6. *m*-Cyanphenol, $C_7H_5ON = 119$.				
15·0	0·0722	0·280	0·48	0·88	194	+ 63·2
„	0·2557	0·626	1·70	3·12	308	+ 158·6
		7. *m*-Oxybenzoësäuremethylester, $C_8H_8O_3 = 152$.				
15·0	0·0274	0·136	0·18	0·26	152	0·0
„	0·1035	0·388	0·69	0·99	201	+ 32·0
„	0·1921	0·616	1·28	1·84	235	+ 54·5
„	0·2292	0·698	1·53	2·19	247	+ 62·8
„	0·2916	0·806	1·94	2·79	273	+ 79·4
„	0·3518	0·913	2·34	3·36	290	+ 91·0
„	0·4354	1·040	2·90	4·16	315	+ 107·5
„	0·5826	1·243	3·88	5·57	353	+ 132·4

f. Versuche in *p*-Nitrotoluol. $C_7H_7O_2N = 137$. $K = 78$.

		1. Formanilid, $C_7H_7ON = 121$.				
15·0	0·1916	0·680	1·28	1·45	147	+ 21·1
„	0·4190	1·400	2·79	3·16	156	+ 28·6
„	0·6824	2·160	4·55	5·15	164	+ 35·8
„	0·9238	2·700	6·16	6·97	178	+ 47·0
		2. Formo-*o*-toluid, $C_8H_9ON = 135$.				
15·0	0·1842	0·620	1·23	1·25	155	+ 14·5
„	0·4284	1·320	2·86	2·90	169	+ 25·0
„	0·7686	2·210	5·12	5·20	181	+ 34·0
„	1·0726	2·880	7·15	7·26	194	+ 43·5
		3. Formo-*p*-toluid, $C_8H_9ON = 135$.				
15·0	0·2077	0·660	1·38	1·41	164	+ 21·3
„	0·5070	1·487	3·38	3·43	177	+ 31·3
„	0·8831	2·380	5·89	5·97	193	+ 42·9
„	1·3381	3·280	8·92	9·05	212	+ 57·1
		4. Formo-*p*-anisidid, $C_8H_8O_2N = 151$.				
15·0	0·2254	0·650	1·50	1·36	180	+ 19·4
„	0·5326	1·400	3·55	3·22	198	+ 31·0
„	1·0270	2·410	6·85	6·21	222	+ 46·8
„	1·8086	3·757	12·06	10·93	250	+ 65·8

Hosted by Google

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
		5. *o*-Cyanphenol, $C_7H_5ON = 119$.				
15·0	0·1326	0·480	0·88	1·02	144	+ 20·7
„	0·3386	1·165	2·26	2·60	151	+ 27·0
„	0·5922	1·940	3·95	4·54	159	+ 33·4
„	0·8922	2·740	5·95	6·85	169	+ 42·3
		6. *m*-Cyanphenol, $C_7H_5ON = 119$.				
15·0	0·1632	0·600	1·09	1·25	142	+ 18·9
„	0·3890	1·370	2·59	2·99	148	+ 24·1
„	0·6090	2·070	4·06	4·67	153	+ 28·5
„	0·9198	2·930	6·13	7·06	163	+ 37·2
		7. *p*-Cyanphenol, $C_7H_5ON = 119$.				
15·0	0·1708	0·510	1·14	1·31	174	+ 46·3
„	0·3881	1·170	2·59	2·98	173	+ 45·0
„	0·6031	1·760	4·02	4·63	178	+ 49·7
„	0·9369	2·610	6·25	7·19	187	+ 56·9
		8. *m*-Oxybenzoësäuremethylester, $C_8H_8O_3 = 152$.				
15·0	0·2567	0·730	1·71	1·54	183	+ 20·3
„	0·5109	1·380	3·41	3·07	193	+ 26·7
„	0·8568	2·180	5·71	5·15	204	+ 34·5
„	1·3672	3·230	9·11	8·22	220	+ 44·8

g. Versuche in *p*-Toluidin. $C_7H_9N = 107$. $K = 53$.

		1. Formanilid, $C_7H_7ON = 121$.				
10·0	0·2166	0·897	2·17	1·92	128	+ 5·8
„	0·5352	2·200	5·35	4·73	129	+ 6·6
„	0·7838	3·200	7·84	6·92	130	+ 7·3
„	1·0992	4·460	10·10	9·72	131	+ 8·0
		2. *o*-Cyanphenol, $C_7H_5ON = 119$.				
10·0	0·0856	0·390	0·86	0·77	116	— 2·2
„	0·1939	0·880	1·94	1·74	117	— 1·8
„	0·3727	1·705	3·73	3·35	116	— 2·6
„	0·6775	3·090	6·78	6·10	116	— 2·3
		3. *p*-Cyanphenol, $C_7H_5ON = 119$.				
10·0	0·1166	0·560	1·17	1·05	110	— 7·2
„	0·2896	1·343	2·90	2·07	114	— 4·0
„	0·5130	2·390	5·13	4·61	114	— 4·4
„	0·8810	4·113	8·81	7·92	114	— 4·6
		4. *m*-Oxybenzoësäuremethylester, $C_8H_8O_3 = 152$.				
10·0	0·2490	0·880	2·49	1·75	150	— 1·3
„	0·5064	1·820	5·06	3·57	147	— 3·0

Hosted by Google

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
10·0	0·8112	2·920	8·11	5·71	147	— 3·1
„	1·1682	4·250	11·68	8·22	146	— 4·1

h. Versuche in *p*-Toluylsäuremethylester.

$C_9H_{10}O_2 = 150. \quad K = 62.$

1. Formanilid, $C_7H_7ON = 121$.

10·0	0·1898	0·843	1·90	2·35	140	+ 15·4
„	0·4712	1·880	4·71	5·84	155	+ 28·4
„	0·8646	3·110	8·65	10·75	172	+ 42·4
„	1·4420	4·547	14·42	17·87	197	+ 62·5

2. Formo-*o*-toluid, $C_8H_9ON = 135$.

10·0	0·2538	0·990	2·54	2·82	159	+ 17·8
„	0·5206	1·857	5·21	5·79	174	+ 28·7
„	0·8325	2·730	8·32	9·25	189	+ 40·1
„	1·0615	3·340	10·62	11·79	197	+ 45·9

3. Formo-*p*-toluid, $C_8H_9ON = 135$.

10·0	0·1886	0·810	1·89	2·10	144	+ 6·9
„	0·5198	1·967	5·20	5·78	164	+ 21·3
„	0·8652	2·960	8·65	9·61	181	+ 34·3
„	1·1800	3·720	11·80	13·11	197	+ 45·7

4. Formo-*p*-anisidid, $C_8H_9O_2N = 151$.

10·0	0·1846	0·610	1·85	1·83	188	+ 24·3
„	0·4620	1·343	4·62	4·59	213	+ 41·2
„	0·8706	2·270	8·71	8·65	238	+ 57·5
„	1·2538	3·070	12·54	12·50	253	+ 67·7

5. *o*-Cyanphenol, $C_7H_5ON = 119$.

10·0	0·1838	0·950	1·84	2·32	120	+ 0·8
„	0·4478	2·123	4·48	5·65	131	+ 9·9
„	0·7773	3·540	7·77	9·80	136	+ 14·4

6. *m*-Cyanphenol, $C_7H_5ON = 119$.

10·0	0·1582	0·740	1·58	2·00	133	+ 11·4
„	0·3570	1·650	3·57	4·50	134	+ 12·7
„	0·7521	3·417	7·52	9·48	137	+ 14·7
„	1·0983	4·920	10·98	13·85	138	+ 16·3

7. *p*-Cyanphenol, $C_7H_5ON = 119$.

10·0	0·2270	1·140	2·27	2·86	123	+ 3·8
„	0·4492	2·200	4·49	5·66	127	+ 6·4
„	0·7984	3·667	7·98	10·07	135	+ 13·4
„	1·0916	4·920	10·92	13·73	138	+ 15·6

Hosted by Google

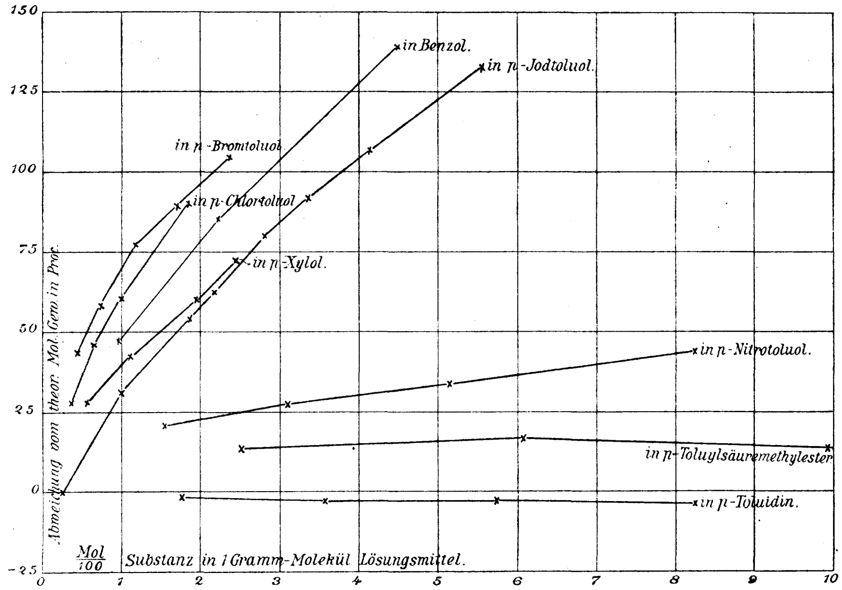


Fig. 1.
m-Oxybenzoësäuremethylester in verschiedenen Lösungsmitteln.

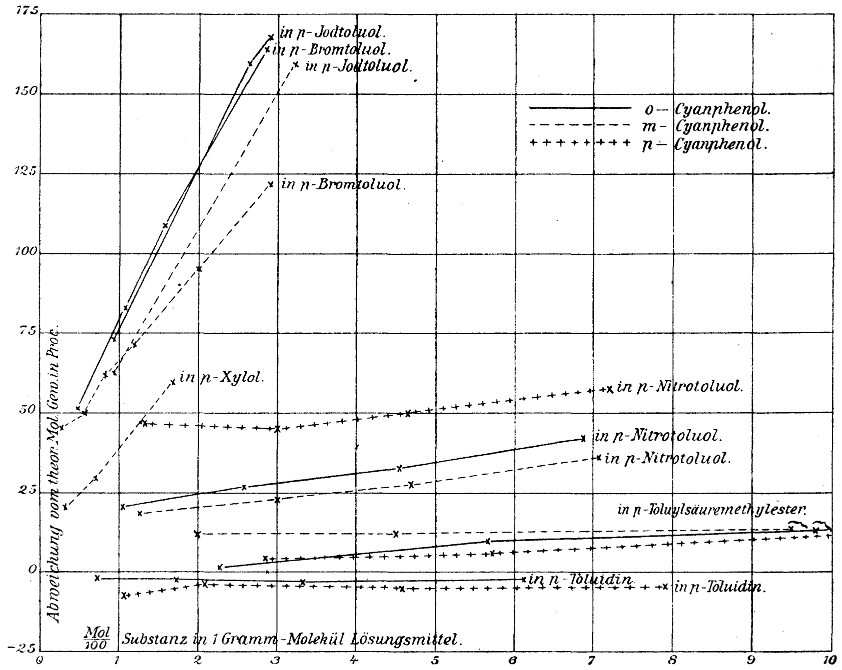


Fig. 2.
o-, *m*- und *p*-Cyanphenol in verschiedenen Lösungsmitteln.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
	8. *m*-Oxybenzoësäuremethylester, $C_8H_8O_3 = 152$.					
10·0	0·2552	0·910	2·55	2·52	174	+ 14·1
„	0·6098	2·140	6·10	6·02	177	+ 16·2
„	1·0052	3·580	10·10	9·92	174	+ 14·5
„	1·0950	3·880	10·95	10·81	175	+ 15·2

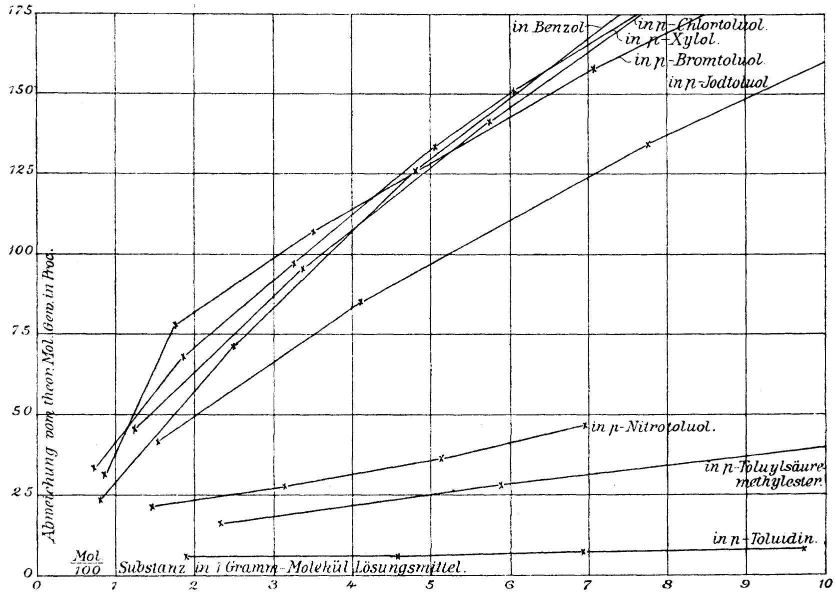


Fig. 3.
Formanilid in verschiedenen Lösungsmitteln.

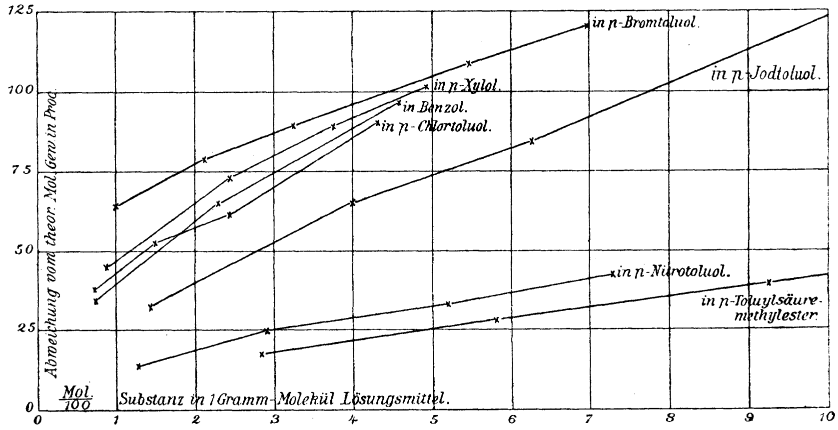


Fig. 4.
Formo-*o*-toluid in verschiedenen Lösungsmitteln.

Hosted by Google

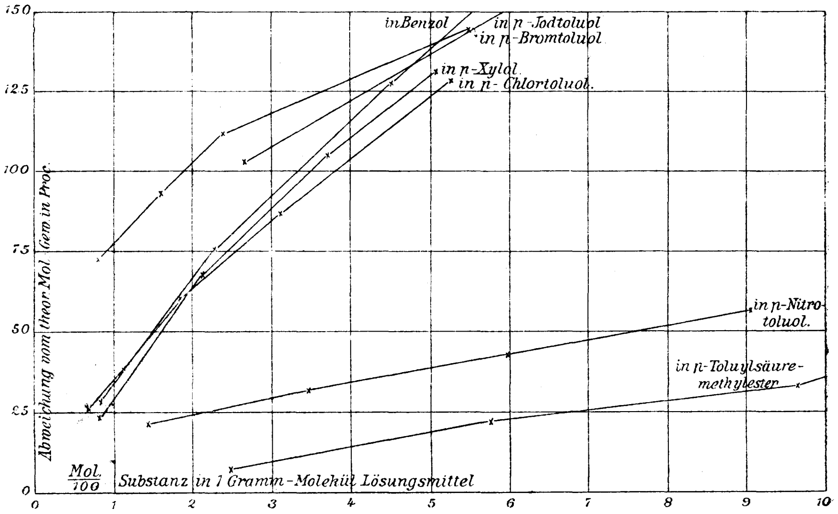


Fig. 5.
Formo-p-toluid in verschiedenen Lösungsmitteln.

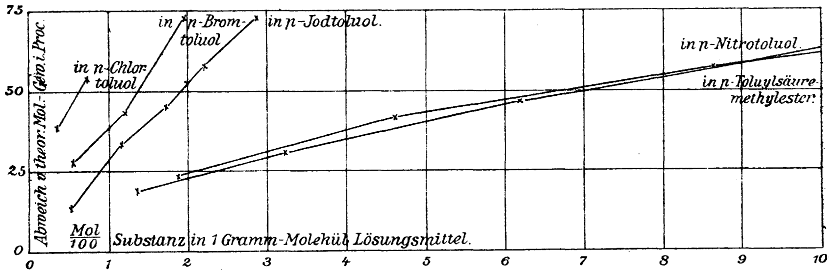


Fig. 6.
Formo-p-anisidid in verschiedenen Lösungsmitteln.

Aus der Tabelle, und mehr noch aus den Figuren geht hervor, dass die Nitro-, Amido- und Karboxalkylgruppe einen wesentlichen, Methyl und die Halogene dagegen nur einen geringen Einfluss auf das kryoskopische Verhalten eines Lösungsmittels ausüben. Der Eintritt einer Nitrogruppe schwächt das Anomalisierungsvermögen des Benzols sehr erheblich ab, das Radikal CO_2R wirkt noch etwas stärker, eine Amidogruppe im Lösungsmittel endlich hebt die letzten Reste von kryoskopischen Anomalien auf, wie die horizontalen, in nächster Nähe der Nulllinie gelegenen Kurven beweisen. Bei den Halogenen und dem Methyl kann man überhaupt kaum von einer bestimmten Wirkung sprechen, denn, wie eine Vergleichung der Figuren zeigt, weisen die Kurven, die diesen vier Lösungsmitteln angehören, keine bestimmte Reihenfolge auf, liegen aber in allen Fällen dicht bei einander, so dass

Hosted by Google

die beiden Kurvengruppen der stark und der schwach wirkenden Substituenten sich auf allen Figuren deutlich voneinander abheben.

Liessen somit die angeführten Versuche mit monohalogenierten Verbindungen die Art des kryoskopischen Einflusses, den Halogene auf ein Lösungsmittel ausüben, zweifelhaft erscheinen, so war es denkbar, dass der Eintritt mehrerer Halogenatome eine deutlicher erkennbare Wirkung hervorrufen würde. Einige dafür sprechende, unabhängig von mir gemachte Beobachtungen wurden mir von Herrn W. Biltz freundlichst zur Verfügung gestellt; einige weitere Versuche führte Herr E. Gierig aus. Diese Bestimmungen, die das Verhalten einerseits von Menthol und Linalool in Benzol und *p*-Dichlorbenzol, andererseits von Formanilid und Formo-*o*-toluid in Benzol, *p*-Dichlor- und *p*-Dibrombenzol betreffen, sind in der folgenden Tabelle und den zugehörigen Figuren wiedergegeben[1]).

Tabelle 2.

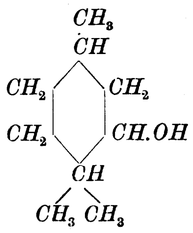
Kryoskopisch abnorme Verbindungen in Benzol, p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
1. Formanilid, $C_6H_5.NH.CHO = C_7H_7ON = 121$.						
a. In *p*-Dichlorbenzol. $K = 77$.						
10·0	0·1490	0·659	1·49	1·81	174	+ 43·9
„	0·3694	1·264	3·69	4·49	225	+ 85·9
„	0·6713	1·849	6·71	8·16	280	+ 131·1
„	1·0591	2·414	10·59	12·86	338	+ 179·2
b. In *p*-Dibrombenzol. $K = 124$.						
10·0	0·1504	1·137	1·50	2·93	164	+ 35·5
„	0·4208	2·305	4·21	8·21	226	+ 87·0
„	0·7568	3·378	7·57	14·76	278	+ 129·6
„	1·2051	4·362	12·05	23·50	343	+ 183·1
2. Formo-*o*-toluid, $C_6H_4(CH_3).NH.CHO = C_8H_9ON = 135$.						
a. In *p*-Dichlorbenzol. $K = 77$.						
10·0	0·1066	0·446	1·07	1·16	184	+ 36·4
„	0·2531	0·946	2·53	2·76	206	+ 52·6
„	0·5090	1·633	5·09	5·54	240	+ 77·8
„	0·8746	2·486	8·75	9·52	271	+ 100·6
b. In *p*-Dibrombenzol. $K = 124$.						
15·0	0·0863	0·408	0·58	1·01	175	+ 29·5
„	0·2253	0·995	1·50	2·63	187	+ 38·7
„	0·4637	1·855	3·09	5·41	207	+ 53·0
„	0·7822	2·798	5·21	9·12	231	+ 71·2

[1]) Die Bestimmungen mit den beiden Säureamiden in Benzol finden sich in Tab. 1.

Hosted by Google

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
3. Linalool, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{C}(OH).CH:CH_2 = C_{10}H_{18}O = 154.$						
a. In Benzol. $K = 49$.						
15·88	0·0556	0·122	0·35	0·18	141	+ 8·7
„	0·2600	0·520	1·64	0·83	154	+ 0·2
„	0·6005	1·117	3·78	1·92	166	+ 7·7
„	1·0781	1·848	6·79	3·44	180	+ 16·9
„	1·6433	2·606	10·35	5·24	195	+ 26·3
„	2·2720	3·378	14·31	7·25	208	+ 34·8
b. In p-Dichlorbenzol. $K = 77$.						
16·098	0·0760	0·207	0·47	0·45	176	+ 14·0
„	0·3950	1·077	2·45	2·34	175	+ 14·0
„	0·9954	2·479	6·18	5·90	192	+ 24·7
„	1·4769	3·688	9·18	8·76	192	+ 24·5

4. Menthol,  $= C_{10}H_{20}O = 156.$

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
a. In Benzol. $K = 49$.						
16·79	0·1002	0·194	0·60	0·30	151	— 3·4
„	0·2189	0·415	1·30	0·65	154	— 1·3
„	0·4170	0·742	2·48	1·24	164	+ 5·2
„	0·9202	1·382	5·48	2·74	194	+ 24·6
„	1·5402	1·958	9·17	4·59	230	+ 47·2
„	2·3551	2·569	14·00	7·00	268	+ 71·5
„	3·1926	3·123	19·01	9·51	298	+ 91·3
„	4·0177	3·643	23·93	11·96	322	+ 106·3
b. In p-Dichlorbenzol. $K = 77$.						
16·145	0·1404	0·401	0·87	0·82	167	+ 7·0
„	0·4514	1·218	2·80	2·64	177	+ 13·3
„	0·9689	2·470	6·00	5·66	187	+ 19·9
„	1·5501	3·628	9·60	9·05	204	+ 30·6

Die Biltzschen Beobachtungen (Fig. 7) und schärfer noch die mit den Säureamiden angestellten Versuche (Fig. 8) lassen im Gegensatz zu den Bestimmungen mit monohalogenierten Lösungsmitteln einen deutlichen Einfluss der Halogene erkennen, und zwar im Sinne einer Abschwächung des Anomalisierungsvermögens der Lösungsmittel. Allerdings

ist die Wirkung verhältnismässig schwach, denn eine Vergleichung mit den Figuren der Tabelle 1 lehrt z. B., dass zwei Halogenatome zusammen nicht so viel Einfluss haben wie eine Nitrogruppe allein.

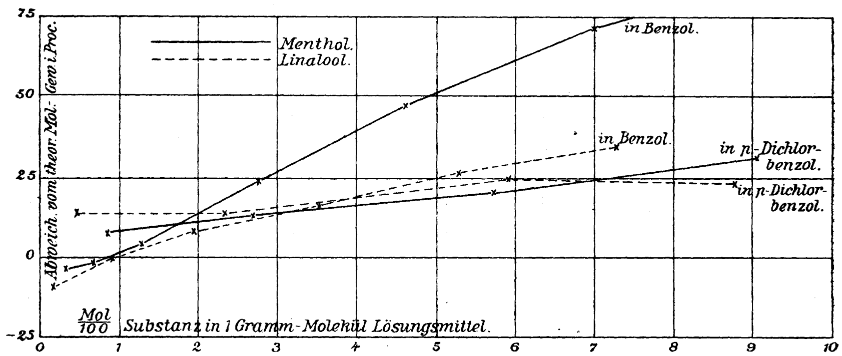


Fig. 7.
Menthol und Linalool in Benzol und *p*-Dichlorbenzol.

Weiter ergiebt sich, dass das Chlor in seiner Wirkung dem Brom nachsteht. Diese Thatsache ist nicht neu, denn sie ist bereits früher[1])

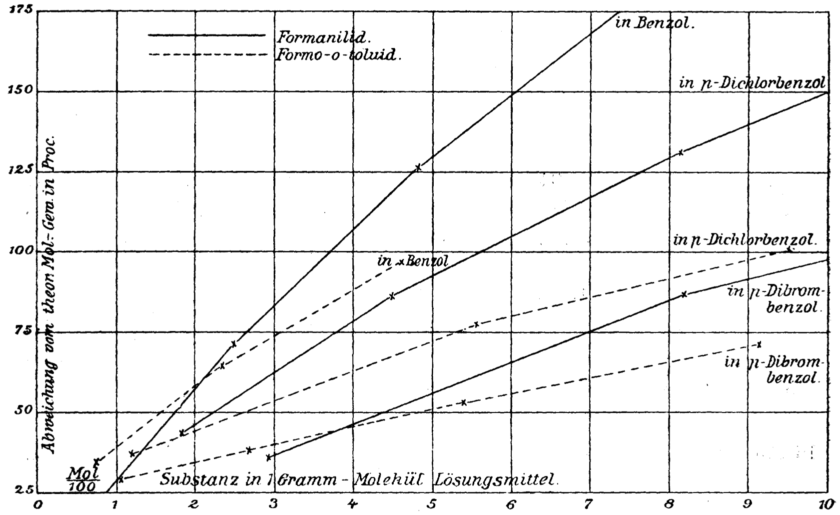


Fig. 8.
Formanilid und Formu-*o*-toluid in Benzol, *p*-Dichlorbenzol uud *p*-Dibrombenzol.

von mir aus zahlreichen Versuchen an Lösungen verschiedener Phenole in *p*-Dichlor-, *p*-Chlorbrom- und *p*-Dibrombenzol abgeleitet worden. Es zeigte sich damals, dass sämtliche untersuchten Phenole in *p*-Dichlor-

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 328 (1899). Vergl. besonders die Fig. S. 335—337.

Hosted by Google

benzol die stärkste, in *p*-Dibrombenzol die schwächste und in *p*-Chlorbrombenzol eine mittlere Abnormität aufweisen.

Das Ergebnis der mitgeteilten Versuche berichtigt in einzelnen Punkten die aus den Vorversuchen gezogenen Schlüsse, denn damals hatte es den Anschein gehabt, als beeinflusse die Nitrogruppe den kryoskopischen Charakter eines Lösungsmittels nur wenig, während der Eintritt von Halogenen in das Molekül eines Lösungsmittels dessen Anomalisierungsvermögen nicht schwächen, sondern wesentlich steigern sollte.

Diese irrtümliche Auffassung wurde dadurch hervorgerufen, dass man früher glaubte, Substitutionsprodukte des Benzols unbedenklich anstatt mit Benzol mit Naphtalin in Parallele stellen zu können. Zwar war bekannt, dass das Naphtalin ein schwächeres Anomalisierungsvermögen besitzt als das Benzol, doch erschien der Unterschied nicht so gross, als dass durch diese Vertauschung ein wesentlicher Fehler bedingt werden könne. Vergleicht man aber, wie es damals geschehen ist, den kryoskopischen Charakter beispielsweise der nitrierten und halogenierten Benzole und Toluole mit dem des Naphtalins, dann scheint das Anomalisierungsvermögen der Lösungsmittel in der That durch Halogene sehr beträchtlich gesteigert, durch eine Nitrogruppe nur unbedeutend abgeschwächt zu werden.

Die abweichenden Ergebnisse der neueren Versuche machten es daher nötig, das Verhältnis zwischen dem kryoskopischen Anomalisierungsvermögen des Benzols und Naphtalins genauer festzustellen, als dies bisher geschehen ist. Allerdings wird dieser Vergleich dadurch erschwert, dass, wie schon bemerkt, gerade die charakteristischsten kryoskopisch abnormen Substanzen meist in Benzol nicht in dem gewünschten Masse löslich sind. Indessen genügt doch das vorliegende Beobachtungsmaterial, um den Vergleich mit hinreichender Genauigkeit durchzuführen.

Die in der folgenden Tabelle verzeichneten Bestimmungen sind meist ältere Beobachtungen, die ich für den vorliegenden Zweck bearbeitet habe. Einige unveröffentlichte Versuche verdanke ich Herrn W. Biltz, andere sind der Dissertation des Herrn E. Gierig[1]) entnommen. Es sind Vertreter aller kryoskopisch abnormen Körpergruppen ausgewählt worden, und unter a. die Bestimmungen in Benzol, unter b. diejenigen in Naphtalin verzeichnet. In den Figuren stellen die ausgezogenen Kurven die Versuche in Benzol dar, während die in Naphtalin erhaltenen Bestimmungen durch die gestrichelten Kurven wiedergegeben werden.

[1]) Kryoskopische Untersuchungen. Greifswald 1901.

Tabelle 3.

Kryoskopisch abnorme Verbindungen in Benzol und Naphtalin.

	g-Substanz in 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Erniedrigung	$\frac{Mol}{100}$ Substanz in 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Molek.-Gewicht	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew in Proz.
	I. Phenole.				
	1. *p*-Kresol, $C_6H_4(CH_3)OH = 108$.				
	Beobachter: Paternò, L'impiego della benzina nelle ricerche crioscopiche S. 11 (1889).				
a.	1·149	0·525	0·83	107	— 0·5
	3·049	1·225	2·20	121	+ 11·9
	4·516	1·775	3·26	125	+ 15·4
	7·815	2·545	5·65	150	+ 36·0
	10·788	2·915	7·79	181	+ 68·0
	18·383	4·345	13·28	208	+ 92·3
	Beobachter: Auwers und Innes, Diese Zeitschr. 18, 599 (1895).				
b.	0·363	0·263	0·43	112	+ 3·7
	0·888	0·542	1·05	113	+ 4·7
	1·364	0·819	1·62	112	+ 3·7
	2·133	1·275	2·53	115	+ 6·5
	4·725	2·620	5·60	125	+ 15·7
	10·140	4·939	12·01	142	+ 31·5
	2. Thymol, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)OH = 150$.				
	Beobachter: Paternò, loc. cit.				
a.	1·182	0·43	0·67	146	— 2·5
	2·236	0·755	1·16	145	— 2·6
	3·380	1·11	1·76	149	— 0·5
	6·007	1·89	3·12	156	+ 3·6
	10·518	3·06	5·47	168	+ 12·2
	17·708	4·725	9·21	184	+ 22·4
	Beobachter: Auwers und Innes, loc. cit.				
b.	1·420	0·669	1·21	146	— 2·7
	2·578	1·195	2·20	148	— 1·3
	5·455	2·437	4·66	155	+ 3·3
	8·535	3·697	7·28	159	+ 6·0
	3. *m*-Oxybenzoësäuremethylester, $C_6H_4(OH)CO_2CH_3 = 152$.				
	Beobachter: Auwers und Mann, vergl. Tabelle 1.				
a.	1·881	0·420	0·97	224	+ 47·3
	4·325	0·767	2·22	282	+ 85·6
	8·767	1·210	4·50	362	+ 138·3
	Beobachter: Auwers und Innes, loc. cit.				
b.	0·565	0·256	0·48	152	0·0
	1·256	0·528	1·06	164	+ 7·9
	3·823	1·343	3·22	196	+ 29·0

Hosted by Google

	g-Substanz in 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Erniedrigung	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz in 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Molek.-Gewicht	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Proz.
	6·184	1·937	5·21	220	+ 44·7
	9·555	2·635	8·05	250	+ 64·4

II. Alkohole.

1. *n*-Heptylalkohol, $CH_3(CH_2)_5.CH_2OH = 116$.

Beobachter: W. Biltz, Diese Zeitschr. **29**, 251 (1899).

a.	0·256	0·118	0·27	107	— 8·2
	1·493	0·583	1·55	126	+ 8·1
	4·067	1·176	4·23	169	+ 46·1
	8·023	1·773	8·35	222	+ 91·1
	11·80	2·229	12·25	259	+ 123·5
	17·69	2·877	18·42	301	+ 159·7

Beobachter: W. Biltz, unveröffentlichte Beobachtungen.

b.	0·490	0·275	0 54	123	+ 6·0
	1·593	0·890	1·76	124	+ 6·4
	4·556	2·360	5·03	133	+ 14·8
	7·044	3·398	7·77	143	+ 23·3

2. *n*-Oktylalkohol, $CH_3.(CH_2)_6.CH_2.OH = 130$.

Beobachter: W. Biltz, loc. cit. S. 252.

a.	0·340	0·141	0·31	118	— 9·2
	1·968	0·658	1·79	147	+ 12·8
	6·258	1·434	5·69	214	+ 64·5
	11·69	2·100	10·64	273	+ 110·0
	19·23	2·889	17·49	326	+ 150·8

Beobachter: W. Biltz, unveröffentlichte Beobachtungen.

b.	0·712	0·350	0·70	140	+ 7·9
	2·522	1·232	2·48	141	+ 8·6
	5·855	2·655	5·77	152	+ 17·0
	10·17	4·170	10·02	168	+ 29·5

3. Benzylalkohol. $C_6H_5.CH_2OH = 108$.

Beobachter: Auwers und Ewing, Diese Zeitschr. **12**, 692 (1893).

a.	0·350	0·170	0·25	101	— 6·5
	0·740	0 340	0·54	106	— 1·8
	1·557	0·660	1·13	116	+ 7·4
	2·805	1·038	2·04	132	+ 22·3
	5·085	1·510	3·70	165	+ 52·8

Beobachter: Auwers und Dohrn, Diese Zeitschr. **30**, 537 (1899).

b.	0·987	0·640	1·17	106	— 1·5
	3·296	1·915	3·91	119	+ 10·0
	6·336	3·350	7·51	131	+ 20·9
	7·351	3·658	8·71	139	+ 28·3

Hosted by Google

	g-Substanz in 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Erniedrigung	$\frac{Mol}{100}$ Substanz in 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Molek.-Gewicht	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Proz.

III. Säuren.

1. Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H = 122$.

Beobachter: Beckmann, Diese Zeitschr. **2**, 729 (1888).

a.	0·268	0·060	0·17	219	+ 79·5
	0·567	0·125	0·36	223	+ 82·8
	1·444	0·310	0·92	228	+ 86·8
	2·603	0·550	1·66	232	+ 90·1
	4·725	0·983	3·02	236	+ 93·4

Beobachter: Auwers und Orton, Diese Zeitschr. **21**, 369 (1896).

b.	0·190	0·423	1·25	194	+ 59·2
	3·280	1·077	3·44	210	+ 72·2
	6·475	1·983	6·79	225	+ 84·7
	9·650	2·865	10·13	232	+ 90·5

2. Phenylessigsäure, $C_6H_5.CH_2.CO_2H = 136$.

Beobachter: Paternò, loc. cit. S. 21.

a.	0·617	0·135	0·35	225	+ 65·3
	1·479	0·29	0·85	250	+ 83·8
	2·892	0·51	1·66	278	+ 104·6
	6·466	1·21	3·71	262	+ 92·7

Beobachter: Auwers und Orton, loc. cit. S. 370.

b.	0·620	0·210	0·58	204	+ 49·8
	1·568	0·500	1·48	216	+ 59·2
	3·135	0·948	2·95	228	+ 67·8
	6·104	1·730	5·75	243	+ 79·0
	9·152	2·491	8·61	254	+ 86·4

IV. Säureamide.

1. Formanilid, $C_6H_5.NH.CHO = 121$.

Beobachter: Beckmann, Diese Zeitschr. **12**, 711 (1893).

a.	0·355	0·137	0·23	130	+ 7·4
	1·038	0·343	0·67	151	+ 24·8
	2·883	0·763	1·86	189	+ 56·3
	8·362	1·510	5·39	277	+ 129·0
	13·33	1·930	8·59	345	+ 185·1
	18·32	2·280	11·81	402	+ 232·2

Beobachter: Auwers und Pelzer, Diese Zeitschr. **23**, 452 (1897).

b.	1·131	0·608	1·20	128	+ 6·5
	4·196	1·840	4·44	157	+ 30·0
	8·492	3·165	8·98	185	+ 53·0
	12·08	4·005	12·70	213	+ 75·9

Hosted by Google

	g-Substanz in 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Erniedrigung	$\frac{Mol}{100}$ Substanz in 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Molek.-Gewicht	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Proz.
	2. Urethan, $CO(OC_2H_5)NH_2 = 89$.				
	Beobachter: Auwers und Ewing, Diese Zeitschr. **12**, 712 (1893).				
a.	0·266	0·132	0·23	99	+ 11·3
	0·681	0·307	0·60	109	+ 22·5
	1·062	0·447	0·93	116	+ 30·3
	2·171	0·777	1·90	137	+ 53·9
	Beobachter: Auwers und Dohrn, Diese Zeitschr. **30**, 544 (1899).				
b.	0·984	0·691	1·42	98	+ 10·4
	3·132	1·795	4·50	120	+ 35·2
	6·230	2·998	8·96	143	+ 60·8
	9·410	3·897	13·53	167	+ 87·2
	3. Phenylurethan, $CO(OC_2H_5)NHC_6H_5 = 165$.				
	Beobachter: Auwers und Ewing, loc. cit.				
a.	0·473	0·150	0·23	155	— 6·1
	1·023	0·312	0·49	161	— 2·4
	3·528	1·020	1·68	170	+ 3·0
	5·251	1 410	2·50	183	+ 10·9
	7·319	1·860	3·48	193	+ 16·9
	Beobachter: Auwers uud Dohrn, loc. cit.				
b.	0·970	0·383	0·75	175	+ 5·9
	2·962	1·151	2·30	177	+ 7·6
	5·800	2·176	4·50	184	+ 11·4
	8·892	3·168	6·90	194	+ 17·3
	V. Oxime.				
	1. Benzaldoxim, $C_6H_5.CH:NOH = 121$.				
	Beobachter: Beckmann, Diese Zeitschr. **2**, 717 (1888).				
a.	0·374	0·145	0·24	126	+ 4·1
	1·179	0·400	0·76	144	+ 19·1
	2·682	0·790	1·73	166	+ 37·2
	5·131	1·310	3·31	192	+ 58·7
	7·914	1·840	5·10	211	+ 74·4
	11·02	2·380	7·10	227	+ 87·6
	15·41	3·100	9·93	244	+ 101·7
	17·35	3·400	11·18	250	+ 106·5
	Beobachter: Auwers und Dohrn, loc. cit. S. 536.				
b.	1·015	0·564	1·07	124	+ 2·6
	3·089	1·451	3·27	147	+ 21·4
	6·301	2·620	6·67	166	+ 37·1
	9·494	3·615	10·04	181	+ 49·7

Hosted by Google

	g-Substanz in 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Erniedrigung	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz in 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Molek.-Gewicht	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Proz.

2. Benzophenonoxim, $C_6H_5\,C(NOH)C_6H_5 = 197$.

Beobachter: Beckmann, loc. cit. S. 718.

a.	0·237	0·055	0·09	211	+ 7·1
	0·525	0·115	0·21	224	+ 13·7
	0·782	0·160	0·31	239	+ 21·4
	1·563	0·295	0·54	260	+ 32·0

Beobachter: Auwers und Gierig, vergl. Gierig, Inaug.-Dissert. S. 33.

a.	1·520	0·497	0·99	211	+ 7·1
	3·385	1·010	2·20	231	+ 17·3
	6·501	1·800	4·22	249	+ 26·5
	10·969	2·800	7·13	270	+ 37·2

3. Rechts-Kampferoxim, $C_{10}O_{16}.NOH = 167$

Beobachter: Beckmann, loc. cit. S. 718.

a.	0·535	0·110	0·25	238	+ 42·5
	1·386	0·260	0·65	261	+ 56·3
	2·817	0·487	1·32	283	+ 69·4
	4·650	0·765	2·17	298	+ 78·4
	7·025	1·125	3·28	306	+ 83·2
	10·87	1·720	5·08	310	+ 85·7
	14·96	2·345	6·99	313	+ 87·4
	25·50	3·995	11·91	313	+ 87·4

Beobachter: Auwers und Gierig, loc. cit. S. 32.

b.	1·272	0·470	0·98	187	+ 11·8
	3·540	1·140	2·71	214	+ 28·3
	6·902	1·957	5·29	243	+ 45·6
	10·970	2·972	8·41	255	+ 52·5

VI. Nitrosoverbindungen.

1. Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2 = 150$.

Beobachter: Auwers und Ewing, loc. cit. S. 716.

a.	0·338	0·110	0·18	150	0·0
	0·740	0·240	0·38	151	+ 0·7
	1·186	0·370	0·62	157	+ 4·7
	2·466	0·700	1·28	173	+ 15·3

Beobachter: Auwers und Bartsch, Diese Zeitschr. **32**, 52 (1900). — Daselbst ist Zeile 1 v. u. statt 1·5915 **1·5215** zu lesen und Zeile 2 v. u. statt 0·0630 **1·0630**.

b.	1·075	0·491	0·92	151	+ 0·7
	3·145	1·299	2·68	167	+ 11·4
	5·289	2·141	4·51	170	+ 13·6
	7·570	2·945	6·46	177	+ 18·0

2. Nitrosodiäthylanilin, $C_6H_4(NO)N(C_2H_5)_2 = 178$.

Beobachter: Auwers und Ewing, loc. cit. S. 716.

a.	0·299	0·090	0·13	163	— 8·4
	0·909	0·253	0·40	176	— 1·1

Hosted by Google

	g-Substanz in 100 g Lösungsmittel	Beobachtete Erniedrigung	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz in 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Molek.-Gewicht	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Proz.
	2·306	0·580	1·01	195	+ 9·5
	3·838	0·905	1·68	208	+ 16·9
	5·816	1·255	2·55	227	+ 27·6
	Beobachter: Auwers und Bartsch, loc. cit. S. 53.				
b.	1·527	0·575	1·10	183	+ 2·9
	3·695	1·346	2·66	189	+ 6·4
	6·531	2·287	4·70	197	+ 10·7
	11·398	3·536	8·20	222	+ 24·9

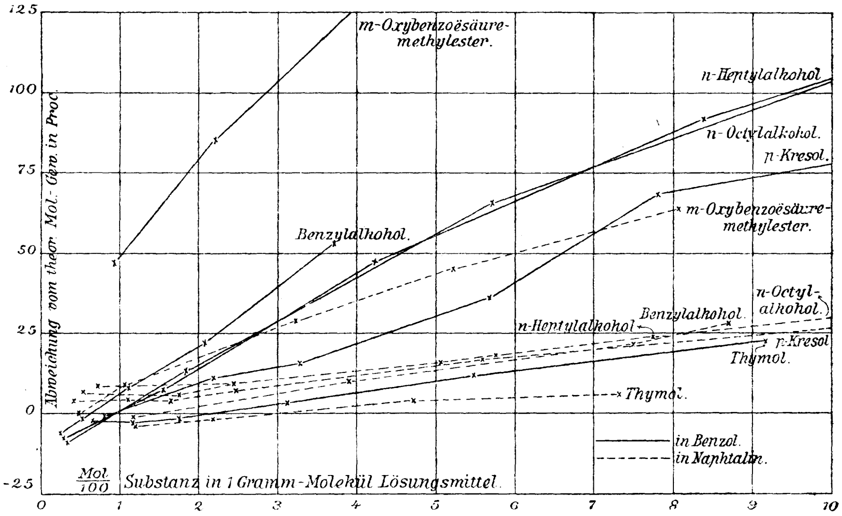


Fig. 9.
Alkohole und Phenole in Benzol und Naphtalin.

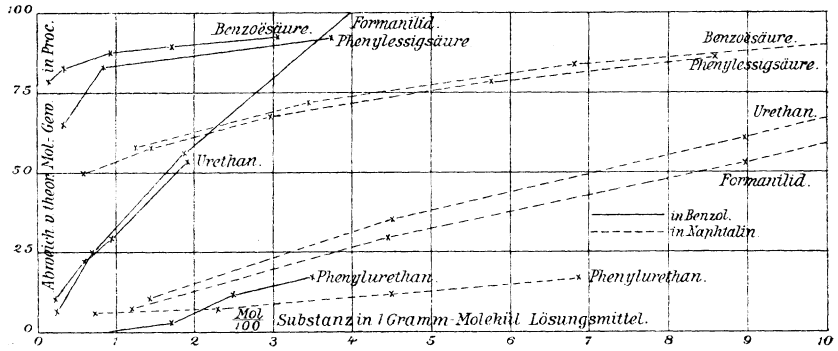


Fig. 10.
Säuren und Säureamide in Benzol und Naphtalin.

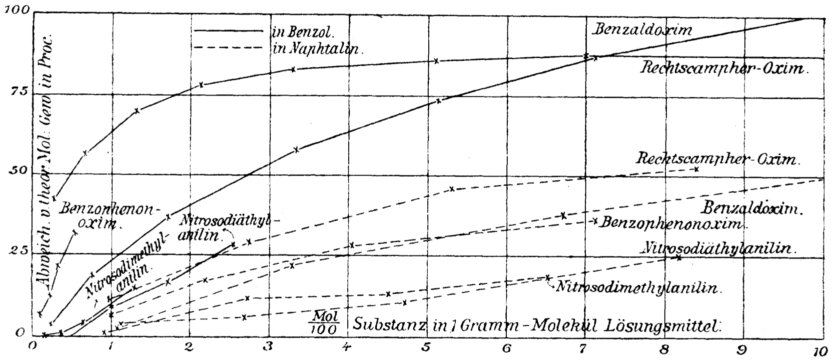


Fig. 11.
Oxime und Nitrosoverbindungen in Benzol und Naphtalin.

Vergleicht man die Kurven miteinander, so sieht man sofort, dass das Benzol gegenüber den meisten Körperklassen ein ganz bedeutend höheres Anomalisierungsvermögen besitzt. Bei den Alkoholen, Phenolen und Säureamiden ist der Unterschied in der Lage der Kurven sehr beträchtlich; dasselbe gilt, soweit die wegen der Schwerlöslichkeit der Substanzen in Benzol zum Teil sehr kurzen Kurvenstücke ein Urteil erlauben, für Oxime und Nitroverbindungen. Bei den Säuren scheint dagegen nach den beiden angeführten Beispielen, Benzoësäure und Phenylessigsäure, der Unterschied viel weniger ausgeprägt zu sein.

Im allgemeinen geht aus der Zusammenstellung hervor, dass Benzol und Naphtalin in kryoskopischer Beziehung als Lösungsmittel wesentlich voneinander abweichen und daher samt ihren Derivaten gesondert betrachtet werden müssen.

Bei den im ersten Teil dieser Arbeit mitgeteilten Versuchen sind als gelöste Substanzen vorzugsweise Phenole und Säureamide, vereinzelt auch Alkohole benutzt worden. Um zu prüfen, ob die gleichen Erscheinungen auch bei Verwendung anderer Körpergruppen wiederkehren, hat Herr E. Gierig eine Anzahl von Säuren, Oximen und Alkoholen in Benzol, *p*-Dibrombenzol, *m*-Dinitrobenzol, 2, 4, 6-Trinitrotoluol und *p*-Toluylsäuremethylester untersucht.

Da dieses Material noch einer systematischen Ergänzung, zum Teil auch einer grösseren Sicherung durch weitere Versuche bedarf, sehe ich davon ab, es schon jetzt an dieser Stelle zu veröffentlichen. Doch darf bereits gesagt werden, dass auch bei diesen Versuchen sich im wesentlichen ein ähnlicher Einfluss der einzelnen Substituenten auf den kryoskopischen Charakter eines Lösungsmittels herausgestellt hat, wie bei den oben mitgeteilten. Um wenigstens für eine Säure und ein Oxim

ein Beispiel zu geben, lasse ich hier die mit Benzoësäure und Kampferoxim ausgeführten Bestimmungen samt einer graphischen Übersicht folgen.

Tabelle 4.

Benzoësäure und Kampferoxim in verschiedenen Lösungsmitteln.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
		A. Benzoësäure, $C_7H_6O_2 = 122$.				
		Lösungsmittel: 1. Benzol[1]), $C_6H_6 = 78$.				
		0·060	0·268	0·17	219	+ 79·5
		0·125	0·567	0·36	223	+ 82·8
		0·310	1·444	0·92	228	+ 86·9
		0·550	2·603	1·66	232	+ 90·2
		0·983	4·725	3·02	236	+ 93·4
		Lösungsmittel: 2. *p*-Dibrombenzol, $C_6H_4Br_2 = 236$.				
20·0	0·0933	0·295	0·47	0·90	196	+ 60·7
,,	0·2684	0·785	1·34	2·60	212	+ 73·8
,,	0·5079	1·305	2·54	4·91	241	+ 97·8
,,	0·8272	2·015	4·14	8·00	255	+ 108·5
		Lösungsmittel: 3. *m*-Dinitrobenzol, $C_6H_4N_2O_4 = 168$.				
15·0	0·1718	0·821	1·15	1·58	148	+ 21·2
,,	0·4443	1·856	2·96	4·08	169	+ 38·7
,,	0·6990	2·701	4·66	6·42	183	+ 49·8
,,	0·9255	3·451	6·17	8·49	190	+ 55·3
		Lösungsmittel: 4. *p*-Toluylsäuremethylester, $C_9H_{10}O_2 = 150$.				
10·0	0·0499	0·190	0·50	0·61	163	+ 33·5
,,	0·1830	0·680	1·83	2·25	167	+ 36·8
,,	0·4739	1·790	4·74	5·83	164	+ 34·5
,,	0·8679	3·160	8·68	10·67	170	+ 39·6
		B. Kampferoxim, $C_{10}H_{17}ON = 167$.				
		Lösungsmittel: 1. Benzol, $C_6H_6 = 78$.				
15·0	0·2146	0·307	1·43	0·67	228	+ 36·8
,,	0·6366	0·787	4·24	1·98	264	+ 58·2
,,	1·1608	1·322	7·74	3·62	287	+ 71·8
,,	2·0108	2·152	13·41	6·26	305	+ 82·8
		Lösungsmittel: 2. *p*-Dibrombenzol, $C_6H_4Br_2 = 236$.				
20·0	0·1950	0·605	0·98	1·38	200	+ 19·6
,,	0·5310	1·463	2·66	3·75	225	+ 34·8
,,	0·9809	2·440	4·90	6·93	249	+ 49·2
,,	1·6954	3·805	8·48	11·98	276	+ 65·4

[1]) Nach Versuchen von Beckmann, Diese Zeitschr. **2,** 729 (1888).

Hosted by Google

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
		Lösungsmittel: 3. *m*-Dinitrobenzol, $C_6H_4O_4N_2$ = 168.				
15·0	0·0747	0·349	0·50	0·50	151	— 9·4
„	0·2737	1·096	1·83	1·84	176	+ 5·6
„	0·6625	2·303	4·42	4·44	203	+ 21·7
„	1·0582	3·297	7·05	7·10	227	+ 35·8
		Lösungsmittel: 4. *p*-Toluylsäuremethylester, $C_9H_{10}O_2$ = 150.				
10·0	0·1285	0·260	1·29	1·15	306	+ 83·5
„	0·4470	0·920	4·47	4·02	301	+ 80·4
„	0·8953	1·910	8·95	8·04	291	+ 74·0

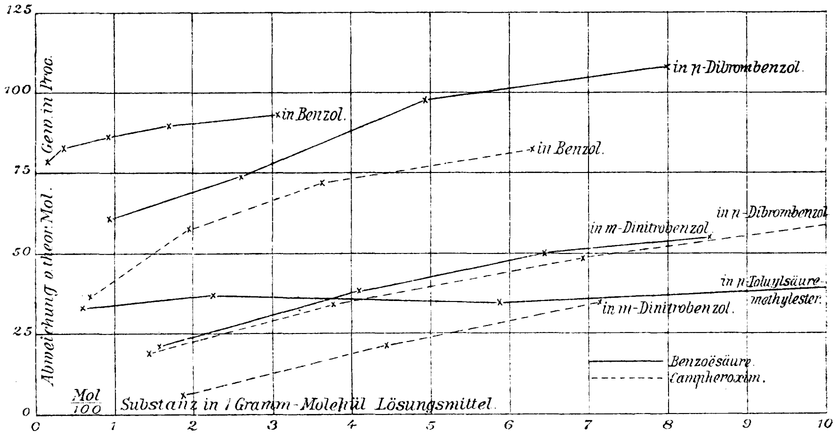


Fig. 12.
Benzoësäure und Kampferoxim in verschiedenen Lösungsmitteln.

Man ersieht aus dem Kurvenbild wieder den abschwächenden Einfluss des Broms und der Nitrogruppe. Doch bleibt die relative Stärke der beiden Substituenten in dem gewählten Beispiel etwas unsicher. Auch die Kurve der Benzoësäure in *p*-Toluylsäuremethylester erscheint nicht einwandsfrei, denn ihre Gestalt und Lage könnten vermuten lassen, dass sich in diesem Fall beim Erstarren eine feste Lösung beider Substanzen ausscheidet. Hier sind, wie gesagt, noch weitere Versuche nötig.

Schluss.

Beschränkt man sich vorläufig auf die in dieser und der vorigen Arbeit mitgeteilten Versuche mit Phenolen und Säureamiden, so darf Folgendes als festgestellt gelten: Treten in das Molekül des Benzols Substituenten ein, so wird sein Anomalisierungsvermögen im allgemeinen

Hosted by Google

herabgemindert. Den geringsten Einfluss übt unter den bisher untersuchten Substituenten die Methylgruppe aus. Man kann ihn praktisch gleich Null setzen, denn zwischen dem Benzol und dem *p*-Xylol, einem zweifach methylierten Benzol, ist ein Unterschied kaum wahrzunehmen. An das Methyl schliessen sich die Halogene Chlor, Brom und Jod an. Auch ihre Wirkung ist schwach, denn ein Atom dieser Halogene vermag das Anomalisierungsvermögen des Kohlenwasserstoffs nicht wesentlich herabzusetzen; erst durch zwei Halogenatome wird eine merkliche Abschwächung hervorgerufen. Von den Halogenen kommt dem Jod die grösste, dem Chlor die geringste Wirksamkeit zu. Kräftig abschwächend wirkt die Nitrogruppe, noch stärker das Karboxalkyl. Eine Amidogruppe endlich hebt das Anomalisierungsvermögen gänzlich auf, ähnlich wie es Hydroxyl und Karboxyl thun, denn in Alkoholen, Phenolen und Säuren verhalten sich bekanntlich, von einzelnen, auf besonderen Gründen beruhenden Ausnahmen abgesehen, alle Körpergruppen kryoskopisch normal.

Während es nach den Ergebnissen der früheren Arbeit scheinen konnte, als ob gewisse Substituenten in kryoskopischer Hinsicht bald eine starke, bald eine schwache Wirkung ausüben, je nachdem sie sich in der gelösten Substanz oder im Lösungsmittel befinden, ist durch die neueren Versuche ein vollständiger Parallelismus zwischen beiden Wirkungsweisen festgestellt worden. Nach dem bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterial kann man die Substituenten in schwach und in stark wirkende einteilen; ihre Stärke bleibt, absolut genommen, innerhalb gewisser Grenzen, die gleiche, ob sie nun in das Lösungsmittel oder in die gelöste Substanz eingetreten sind, aber der Sinn ihrer Wirkungsweise ist in diesen beiden Fällen entgegengesetzt. Methyl und die Halogene vermögen die kryoskopische Anomalie eines Phenols oder eines Säureamids nur unwesentlich zu steigern, eine Nitrogruppe vermehrt sie erheblich, ganz besonders wird sie aber durch die Karboxalkyl-, Cyan- und Aldehydgruppe erhöht. Dass die sonst am stärksten wirkende Aldehydgruppe in bestimmten Fällen von der Amidogruppe noch übertroffen wird, ist gleichfalls nachgewiesen worden. Hydroxyl und Karboxyl endlich sind seit langem als die typischen Radikale bekannt, durch die bei gelösten Substanzen kryoskopische Anomalien hervorgerufen werden, die man erst später auch bei Säureamiden und gewissen Nitrosoverbindungen aufgefunden hat.

Man kann danach mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass die nach dieser Richtung noch nicht untersuchten aromatischen Aldehyde und Nitrile zu denjenigen Lösungsmitteln

Hosted by Google

gehören werden, die nur ein ganz geringfügiges Anomalisierungsvermögen besitzen. Macht man diese Annahme, dann kann man die bis jetzt untersuchten einfacheren Substituenten in der nachstehenden Reihe anordnen, in der jedes folgende Glied die kryoskopische Abnormität einer gelösten Substanz kräftiger verstärkt und umgekehrt das Anomalisierungsvermögen eines Lösungsmittel wirksamer abschwächt als das vorhergehende:

$$CH_3, Cl, Br, J, NO_2, CO_2R, CN, CHO, NH_2, CO_2H, OH.$$

Abweichungen im einzelnen kommen vor; auch ist das Stärkeverhältnis der verschiedenen Substituenten nicht bei allen Konzentrationen genau dasselbe; aber im grossen und ganzen giebt jene Reihe ein zutreffendes Bild von der kryoskopischen Wirksamkeit der einzelnen Elemente und Radikale. Ausdrücklich sei jedoch betont, dass die Stellung der Amidogruppe in dieser Reihe noch unsicher ist, da bis jetzt nur einige wenige Amidophenole kryoskopisch untersucht worden sind.

Was hier für den Fall entwickelt ist, dass die gelösten Substanzen Phenole oder Säureamide sind, trifft nach den vorläufigen Versuchen von Herrn Gierig mit grosser Wahrscheinlichkeit im allgemeinen auch für die anderen Klassen kryoskopisch abnormer Körper zu, doch machen sich im einzelnen Unterschiede geltend; vor allem, wenn es sich um Säuren handelt. Schon früher haben Orton und ich[1]) festgestellt, dass das kryoskopische Verhalten einer Säure sich in der Regel nur wenig ändert, wenn gewisse Substituenten in ihr Molekül eintreten. Während z. B. Phenol, *o*-Nitrophenol und *p*-Nitrophenol drei kryoskopisch bestimmt voneinander verschiedene Körper sind, lässt sich zwischen der Benzoësäure und ihren entsprechenden beiden Nitroderivaten kaum ein Unterschied erkennen. Ähnlich scheinen nach den Gierigschen Versuchen Substitutionen im Lösungsmittel dessen kryoskopisches Verhalten Säuren gegenüber weit weniger zu beeinflussen als gegenüber den anderen kryoskopisch abnormen Körpern.

Berücksichtigt man alles, was man bisher über die hier behandelten kryoskopischen Anomalien weiss, so ergiebt sich, dass das kryoskopische Verhalten eines beliebigen Körpers in einem beliebigen Lösungsmittel durch das Zusammenwirken einer ziemlich ausgedehnten Reihe von Einflüssen bedingt wird, das sich aber in jedem Fall, wie bereits am Schlusse der vorigen Arbeit versucht wurde, auf ein verhältnismässig einfaches Schema zurückführen lässt. In erster Linie kommt der kryoskopische Gruppencharakter von gelöster Substanz und Lösungsmittel

[1]) Diese Zeitschr. **21**, 374 (1896).

Hosted by Google

in Betracht. Hier hat man auf Seiten der gelösten Stoffe die sechs Körpergruppen: Phenole, Alkohole, Säuren, Oxime, Säureamide und Nitrosoverbindungen, von denen jede einen bestimmten Grundcharakter hinsichtlich der Art und Stärke ihrer kryoskopischen Anomalie besitzt. Auf der anderen Seite wird den verschiedenen Stammkohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln ein verschieden starkes Anomalisierungsvermögen zukommen, wie es oben für Benzol und Naphtalin nachgewiesen worden ist, so dass jeder dieser Stammkörper mit seinen Derivaten gleichfalls eine Gruppe von besonderem kryoskopischen Charakter bildet. Kommt schon hierdurch eine grosse, aber leicht zu überblickende und für den gegebenen Fall vorauszusehende Mannigfaltigkeit in die kryoskopischen Verhältnisse, so wird diese ganz wesentlich gesteigert durch den in zweiter Linie wirksamen Faktor, den Einfluss der Substituenten auf das Verhalten von gelöstem Stoff und Lösungsmittel. Hier besteht im allgemeinen die oben besprochene Gesetzmässigkeit, dass die einzelnen Substituenten nach dem Grade ihrer Wirksamkeit in eine Reihe geordnet werden können, die nach den bisherigen Versuchen die Stärke ihres Einflusses sowohl auf den kryoskopischen Charakter der gelösten Stoffe wie auf den der Lösungsmittel zum Ausdruck bringt. Hieran schliesst sich die weitere einfache Regel, dass je mehr ein Substituent die Abnormität eines gelösten Stoffes zu erhöhen vermag, er um so stärker das Anomalisierungsvermögen eines Lösungsmittels herabdrückt. Etwas verwickelter werden die Verhältnisse dadurch, dass der absolute Wirkungswert jedes Substituenten nicht eine unter allen Umständen gleich bleibende Grösse ist, sondern sich mit der Natur der Körperklasse, um die es sich handelt, mehr oder weniger ändert. Sicher festgestellt ist in dieser Hinsicht, wie oben angeführt wurde, dass z. B. bestimmte Substituenten das kryoskopische Verhalten von Säuren weniger zu beeinflussen vermögen, als das von Phenolen oder Säureamiden u. s. w. Für Lösungsmittel sind derartige Untersuchungen in systematischer Weise noch nicht angestellt worden, doch ist es nicht unwahrscheinlich, dass auch ihnen gegenüber die Wirkung der Substituenten gewissen Schwankungen unterworfen ist.

Unabhängig von den besprochenen Faktoren besteht noch eine Anzahl weiterer Einflüsse. So ist durch umfangreiche Versuche festgestellt worden, dass neben der chemischen Natur auch die Stellung der Substituenten im Molekül des gelösten Stoffes von ausschlaggebender Bedeutung für dessen kryoskopisches Verhalten ist. Bekanntlich hebt derselbe Substituent, der in Para- oder Metastellung zur Gruppe *OH* oder $CONH_2$ die Abnormität eines Phenols oder eines Säureamids erheblich steigert, diese völlig auf, wenn er sich in Orthostellung befindet. Weiter hat

sich herausgestellt, dass die Molekulargrösse gleichfalls nicht ohne Einfluss ist, denn im allgemeinen beobachtet man, dass mit zunehmendem Molekulargewicht die kryoskopischen Anomalien innerhalb einer Körperklasse abnehmen. Endlich sei daran erinnert, dass mitunter auch feinere Konstitutionsunterschiede sich kryoskopisch bemerkbar machen, wie z. B. von W. Biltz[1]) festgestellt worden ist, dass von den Alkoholen die primären die stärkste, die tertiären die schwächste Anomalie aufweisen.

Vereinzelt sind Ausnahmen von diesen Regeln beobachtet worden, doch sind sie bis jetzt sehr selten. Im allgemeinen besitzen alle bisher aufgefundenen kryoskopischen Regelmässigkeiten eine weitgehende Gültigkeit, und dies ermöglicht es, trotz der Mannigfaltigkeit der in Betracht kommenden Faktoren, schon jetzt in sehr vielen Fällen das kryoskopische Verhalten beliebiger Systeme von Lösungsmitteln und gelösten Stoffen wenigstens annähernd vorauszusagen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **29**, **255** (1899).

Heidelberg, Universitätslaboratorium,
und Greifswald, Chemisches Institut.

Hosted by Google

Über die Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol.

Von

Stefan Bugarszky.

(Aus dem chemischen Laboratorium der tierärztlichen Hochschule in Budapest.)

(Zweite Mitteilung.)

Einfluss der Temperatur.

In der ersten Mitteilung[1]) dieser Arbeit zeigte ich, dass, wenn Brom auf einen grossen Überschuss von Äthylalkohol einwirkt, der zeitliche Verlauf dieser Reaktion im Sinne der Differentialgleichung:

$$-\frac{dT}{dt} = k\left[\sqrt{(\Sigma + K - {}^3/_2\,T)^2 + 2\,KT} - (\Sigma + K - {}^3/_2\,T)\right] \qquad (1)$$

erfolgt, wo T den Titergehalt an Brom (ausgedrückt durch die Normalität), t die laufende Zeit, Σ die Summe des Bromwasserstoff- und Bromtiters bezeichnet, während K und k zwei von der Temperatur und der Natur des Mediums abhängige Konstanten, und zwar k die Geschwindigkeitskonstante der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol, K die Dissociations- oder Gleichgewichtskonstante des Wasserstofftribromids darstellen.

Den Gegenstand dieser zweiten Mitteilung bildet das Studium des Temperatureinflusses; auf den Einfluss der Natur des Mediums gedenke ich in einer späteren Arbeit überzugehen.

Um den Einfluss der Temperatur festzustellen, führte ich Messungen aus bei den Temperaturen, 0, 10, 20 und 30°. Das Medium, in welchem das Brom auf Alkohol in allen untersuchten Fällen eingewirkt hat, stimmte vollständig mit dem in der ersten Mitteilung angewandten überein, es wurde nämlich durch Vermischen von $^4/_5$ Vol. abs. Alkohol und $^1/_5$ Vol. Wasser bereitet.

Um die den oben angeführten verschiedenen Temperaturen entsprechenden Werte von k, bez. K zu bestimmen, führte ich bei jeder

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 561 (1901).

Hosted by Google

Temperatur vier Versuchsreihen aus. In der ersten Versuchsreihe studierte ich den zeitlichen Verlauf der Reaktion bei sehr grosser Verdünnung, nämlich ca. 0·001-norm. Anfangskonzentration des Broms, ohne dass dem Reaktionsgemische etwas vom Bromwasserstoff zugesetzt wurde. Bei der zweiten Versuchsreihe wirkte das Brom in ca. $^1/_{100}$-norm. Konzentration neben einem grossen Überschusse von Bromwasserstoff (0·5 Normalgehalt des letzteren) auf Alkohol ein. In der dritten Versuchsreihe liess ich das Brom (ohne Zusatz von Bromwasserstoff) in ca. 0·01-norm. und in einer vierten Versuchsreihe endlich in ca. 0·02-norm. Konzentration (und ebenfalls ohne Bromwasserstoffzusatz) auf Alkohol einwirken. Durch Vermischen der entsprechenden Mengen abs. Alkohols, Wassers, $^1/_{10}$-norm. Bromwassers und nötigenfalls ca. 5-norm. wässerigen Bromwasserstoffs bereitete ich bei der ersten Versuchsreihe 500, bei den drei übrigen 100 ccm Reaktionsgemisch. Bei der ersten Versuchsreihe nahm ich von Zeit zu Zeit mittels schnell laufender Pipetten Flüssigkeitsmengen von 50 ccm aus dem Reaktionsgemische heraus, liess dieselben in 2 ccm ca. 0·1-norm. Jodkaliumlösung fliessen und titrierte das ausgeschiedene Jod — aus den in der ersten Mitteilung erörterten Gründen — möglichst schnell und ohne Zusatz von Stärkelösung mit $^1/_{200}$-norm. Thiosulfatlösung. Bei den drei übrigen Versuchsreihen, wo das Anfangsvolum des Reaktionsgemisches 100 ccm war, liess ich Flüssigkeitsanteile von 10 ccm in ein Gemisch von 5 ccm 0·1-norm. Jodkaliumlösung und 40 ccm Wasser fliessen, setzte aber bei der zweiten Versuchsreihe vor der Titration mit $^1/_{200}$-norm. Thiosulfatlösung (unter Anwendung von Stärkelösung als Indikator) dem Gemische noch 5 ccm-norm. Kaliumbikarbonatlösung zu. Die Summe des Bromwasserstoff- und Bromtiters bestimmte ich — nachdem die Reaktion praktisch beendet war — durch Titration mit $^1/_{20}$-norm. Silbernitratlösung nach Volhard.

Das bestimmte Integral der Gleichung (1) lautet:

$$\frac{1}{t-t_0}\cdot\left[\frac{\Sigma+K}{K}\log\frac{c_0}{c}-\frac{\Sigma+{}^2/_3K}{K}\log\frac{c_0+\frac{K}{3}}{c+\frac{K}{3}}-\frac{\Sigma+{}^2/_3K}{3\left(c_0+\frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0-c}{c+\frac{K}{3}}\right]=k, \quad (2)$$

wo:
$$c=\frac{\sqrt{(\Sigma+K-{}^3/_2T)^2+2KT}-(\Sigma+K-{}^3/_2T)}{2}, \quad \text{(a)}$$

$$c_0=\frac{\sqrt{(\Sigma+K-{}^3/_2T_0)^2+2KT_0}-(\Sigma+K-{}^3/_2T)}{2}, \quad \text{(b)}$$

in welchen Gleichungen c_0 die Konzentration des aktiven (nicht durch

Hosted by Google

HBr gebundenen) Broms (in Molen pro Liter), T_0 den Normalgehalt an gesamtem Brom zur Zeit t_0 (also am Anfange der Zeitzählung) bedeutet, während c und T die betreffenden Grössen zur laufenden Zeit t darstellen. Unter log ist der natürliche Logarithmus zu verstehen.

Auch in meiner ersten Mitteilung habe ich bei Berechnung von k und K mit Vorteil jene zwei einfachen Formen benutzt, welche die Gleichung (2) in gewissen extremen Fällen annimmt, und derselbe Umstand erklärt zugleich das oben beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Wertes von k und K. Anstatt (a) können wir nämlich schreiben:

$$c(c + \Sigma + K - {}^3/_2\, T) = \frac{KT}{2}, \qquad \text{(a')}$$

woraus folgt, dass bei der grossen Verdünnung, welche ich bei der ersten Versuchsreihe angewandt habe, c, Σ und $-{}^3/_2\, T$ als Summanden neben K mit grosser Annäherung vernachlässigt werden können, so dass für diesen Fall anstatt (a') geschrieben werden kann:

$$c = \frac{T}{2};$$

im selben Falle schrumpft — wie leicht ersichtlich — das zweite und dritte Glied der linken Seite der Gleichung (2) zu einem vernachlässigbaren kleinen Werte zusammen, so dass anstatt der Gleichung (2) (angenähert) geschrieben werden kann:

$$\frac{1}{t - t_0} \cdot \log \frac{T_0}{T} = k,$$

oder:

$$\frac{1}{t - t_0} \cdot \log_{10} \frac{T_0}{T} = k' = 0{\cdot}434\, k. \qquad \text{(I)}$$

Machen wir das Σ dadurch, dass wir vor dem Bromzusatze einen grossen Überschuss von Bromwasserstoff in die Lösung bringen, sehr gross, wie dies bei der zweiten Versuchsreihe geschehen ist, so kann anstatt (a') geschrieben werden:

$$c = \frac{KT}{2\Sigma},$$

und für diesen Fall gilt anstatt (2) mit grosser Annäherung die Gleichung:

$$\frac{\Sigma}{K} \cdot \frac{1}{t - t_0} \log_{10} \frac{T_0}{T} = 0{\cdot}434\, k = k',$$

woraus:

$$K = \frac{\Sigma}{k'} \cdot \frac{1}{t - t_0} \cdot \log_{10} \frac{T_0}{T} \qquad \text{(II)}$$

folgt.

Die erste Versuchsreihe lieferte also durch Anwendung der Gleichung (1) den angenäherten Wert der Geschwindigkeitskonstante mul-

Hosted by Google

tipliziert mit dem Faktor 0·434 (k'), und mit Hilfe des letzteren Wertes konnte ich aus den Versuchsdaten der zweiten Versuchsreihe mit Hilfe der Gleichung (II) den angenäherten Wert der Gleichgewichtskonstante (K_1) berechnen. Im Besitze dieses Wertes, gelangte ich mit Hilfe der Gleichung (2) und der Messergebnisse der ersten Versuchsreihe zu einem zweiten genaueren Werte der Geschwindigkeitskonstante. Dieser neue Wert und die Gleichung (II) lieferte mir nachher einen solchen Wert der Gleichgewichtskonstante (K_2), mit Hilfe dessen ich durch Anwendung der Gleichung (2) zu einem solchen k-Werte gelangte, welcher mir den endgültig angenommenen Wert lieferte, als ich auch zum dritten Male noch die Gleichung (II) anwendete. Andererseits gewann ich den endgültigen Wert der Geschwindigkeitskonstante dadurch, dass ich den Mittelwert jener k-Werte nahm, welche eine neue, unter Anwendung des zuletzt erwähnten K-Wertes und der Messresultate der ersten, dritten und vierten Versuchsreihe durchgeführte Berechnung mit Hilfe der Gleichung (2) ergab.

1. Versuchsreihe.

Versuche bei 0°. Eine konstante Temperatur von 0° erhielt ich durch Anwendung von schmelzendem Eis, welches mir in grosser Menge zur Verfügung stand, da ich die hierauf bezüglichen Messungen in den Wintermonaten (Januar und Februar) des Jahres 1901 ausführte. Als Thermostat benutzte ich ein grosses, mit schmelzenden Eisstückchen gefülltes, etwa 50 Liter fassendes Blechgeschirr, welches 5—6 cm hoch über dem Boden mit einer durchlöcherten Platte versehen war, damit dass das durch das Schmelzen von Eis entstehende Wasser abfliessen und sich am Boden sammeln könne. Dieses Schmelzwasser wurde natürlich von Zeit zu Zeit entfernt. Die Temperatur des Lokals, in welchem dieser Thermostat stand, schwankte zwischen 5—8°, wodurch ohne grossen Aufwand von Mühe, nämlich indem ich nur zweimal täglich das geschmolzene Eis durch frisches ersetzte und das Schmelzwasser entfernte, eine wochenlang konstante Temperatur von 0° erreicht werden konnte.

Die Resultate meiner bei 0° ausgeführten, der ersten und zweiten Versuchsreihe angehörenden Messungen sind in zwei unten folgenden Tabellen zusammengestellt, und zwar enthält die erste Spalte die seit der ersten Gehaltsbestimmung verflossene Zeit in Minuten ($t-t_0$), die zweite den Normalgehalt an Brom (T) und die letzte den Ausdruck: $\frac{1}{t-t_0}\log_{10}\frac{T_0}{T}$.

Hosted by Google

$t - t$	T	$\frac{1}{t-t_0} \log_{10} \frac{T_0}{T} = 0.4343\,k$
$\Sigma = 0.000940$	Tabelle 1.	$t_0 = 1$
0	0·000925	—
16	828	0·00300
75	580	270
150	382	263
220	252	256
315	150	251
415	0·000095	0·00238
		Mittelwert 0·00263
$\Sigma = 0.529$	Tabelle 2.	$t_0 = 10$
0	0·00995	—
4320	894	0·0000109
5760	864	111
7200	829	114
8640	799	114
11520	745	116
20160	0·00582	0·0000115
		Mittelwert 0·0000113

Als erster angenäherter Wert der Gleichgewichtskonstante (K_1) folgt aus diesen Daten:

$$K_1 = \frac{0.0000113 . 0.53}{0.00263} = 0.00228;$$

mit Benutzung dieses Wertes, sowie unter Anwendung von folgenden zusammengehörenden Daten der Tabelle 1:

$\Sigma = 0.000940.$

$t - t_0$	T
0	0·000925
150	0·000382

giebt die Gleichung (2) als Geschwindigkeitskonstante den Wert:

$$k = 0.00684,$$

woraus als Gleichgewichtskonstante der folgende genauere Wert folgt:

$$K_2 = \frac{0.0000113 . 0.529}{0.434 . 0.00684} = 0.00201.$$

Mit Hilfe dieses Wertes führt die Gleichung (2), wenn in diese die zusammengehörenden Versuchsdaten der Tabelle 1 eingesetzt werden, zu folgenden Berechnungsergebnissen (siehe die Tabelle 3, S. 550—551).

Als endgültig annehmbarer Wert folgt also:

$$K = \frac{0.000113 . 0.529}{0.434 . 0.00697} = 0.00198.$$

Die Resultate meiner, bei 0·01-, bez. 0·02-norm. Anfangskonzentration des Broms ausgeführten Messungen sind in folgenden zwei Tabellen zusammengestellt (siehe Tabelle 4 und Tabelle 5, S. 550—551):

Hosted by Google

$\Sigma = 0{\cdot}000840$

Tabelle 3.

$t-t_0$	T	$c = \frac{1}{2}[\sqrt{(\Sigma+K-\frac{3}{2}T)^2+2KT}-(\Sigma+K-\frac{3}{2}T)]$	$\frac{\Sigma+K}{K}\log\frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma+\frac{2}{3}K}{K}\log\frac{c_0+\frac{K}{3}}{c+\frac{K}{3}}$
0	0·000925	0·000459	—	—
16	828	395	0·2202	0·0662
75	580	250	0·8933	0·2322
150	382	152	1·624	0·360
220	252	95	2·314	0·442
315	150	545	3·130	0·504
415	0·000095	0·0000335	3·844	0·537

$\Sigma = 0{\cdot}000992$

Tabelle 4.

$t-t_0$	T	$c = \frac{1}{2}[\sqrt{(\Sigma+K-\frac{3}{2}T)^2+2KT}-(\Sigma+K-\frac{3}{2}T)]$	$\frac{\Sigma+K}{K}\log\frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma+\frac{2}{3}K}{K}\log\frac{c_0+\frac{K}{3}}{c+\frac{K}{3}}$
0	0·00944	0·00465	—	—
40	764	254	3·636	2·872
90	637	160	6·417	4·846
140	552	115	8·415	6·120
271	405	62	12·097	8·074
385	319	42	14·478	9·039
1332	0·000865	0·00081	24·348	11·178

$\Sigma = 0{\cdot}002030$

Tabelle 5.

$t-t_0$	T	$c = \frac{1}{2}[\sqrt{(\Sigma+K-\frac{3}{2}T)^2+2KT}-(\Sigma+K-\frac{3}{2}T)]$	$\frac{\Sigma+K}{K}\log\frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma+\frac{2}{3}K}{K}\log\frac{c_0+\frac{K}{3}}{c+\frac{K}{3}}$
0	0·02007	0·00985	—	—
40	1605	498	7·670	6·797
70	1437	343	11·869	10·307
160	1137	164	20·177	16·594
262	950	104	25·337	16·893
1245	355	205	43·081	27·270
1605	267	143	47·592	28·086
2850	0·00109	0·000053	59·011	29·394

Als Endergebnisse der Tabellen 3, 4 und 5 folgen also für die Geschwindigkeitskonstante bei 0° die Werte:

0·00697
0·00685
0·00689,

woraus der Mittelwert:

$$k_0 = 0{\cdot}00690$$

als endgültiger Wert der Geschwindigkeitskonstante bei 0° angenommen werden kann.

Hosted by Google

$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0+\frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0-c}{c+\frac{K}{3}}$	$k = \frac{1}{t-t_0}\left[\frac{\Sigma+K}{K}\log\frac{c_0}{c} - \frac{\Sigma+{}^2/_3 K}{K}\log\frac{c_0+\frac{K}{3}}{c+\frac{K}{3}} - \frac{\Sigma+{}^2/_3 K}{3\left(c_0+\frac{K}{3}\right)}\cdot\frac{c_0-c}{c+\frac{K}{3}}\right]$

Tabelle 3. $t_0 = 1$

—	—
0·0404	0·00710
0·1529	676
0·251	674
0·320	705
0·368	716
0·399	0·00702
	Mittelwert 0·00697

Tabelle 4. $t_0 = 5$

—	—
0·465	0·00747
0·953	687
1·368	662
2·223	661
2·765	694
4·354	0·00662
	Mittelwert 0·00685

Tabelle 5. $t_0 = 3$

—	—
0·592	0·00700
1·076	694
2·563	642
3·550	725
7·640	655
8·640	699
8·290	0·00708
9·430	Mittelwert 0·00689

2. Versuchsreihe.

Versuche bei 10°. Die konstante Temperatur erhielt ich durch Anwendung eines Ostwaldschen Thermostats, welcher in einem Lokal stand, wo die Temperatur zwischen 4—8° schwankte. Das zum Einstellen der Temperatur benutzte, direkt in $^1/_{10}{}^0$ geteilte Thermometer war auf die Richtigkeit seiner Angaben von der deutschen physik.-technischen Reichsanstalt geprüft. Die Versuchsdaten meiner, bei $^1/_{1000}$-norm. Anfangskonzentration des Broms (ohne Zusatz von *HBr*), bez. bei $^1/_{100}$-norm. Konzentration des Broms und in Gegenwart eines grossen Überschusses von *HBr* ausgeführten Messungen sind in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Hosted by Google

$t-t_0$	T	$\frac{1}{t-t_0}\cdot\log_{10}\frac{T_0}{T}=0.4343k$
$\Sigma=0.000975$	Tabelle 6.	$t_0=2$
0	0.000945	—
20	642	0.0084
30	545	80
40	440	83
60	315	84
80	210	82
100	0.000145	0.0081
		Mittelwert 0.0082
$\Sigma=0.525$	Tabelle 7.	$t_0=10$
0	0.01005	—
1440	845	0.0000523
2880	715	513
4320	594	528
5760	500	526
7200	412	538
8640	344	538
12960	0.00195	0.0000547
		Mittelwert 0.0000530

Als erster angenäherter Wert der Gleichgewichtskonstante folgt aus diesen Daten:

$$K_1=\frac{0.000053.0525}{0.0082}=0.0034,$$

$t-t_0$	T	$c=\frac{1}{2}[\sqrt{(\Sigma+K-\frac{2}{3}T)^2+2KT}-(\Sigma+K-\frac{2}{3}T)]$	$\frac{\Sigma+K}{K}\log\frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma+\frac{2}{3}K}{K}\log\frac{c_0+\frac{K}{3}}{c+\frac{K}{3}}$
$\Sigma=0.000975$		Tabelle 8.		
0	0.000945	0.000467	—	—
20	642	292	0.620	0.122
30	545	241	0.872	0.160
40	440	189	1.192	0.201
60	315	131	1.680	0.250
80	210	84	2.252	0.289
100	0.000145	0.000062	2.660	0.309
$\Sigma=0.00980$		Tabelle 9.		
0	0.00950	0.000457	—	—
10	796	306	1.674	1.209
20	685	219	3.061	2.129
30	603	168	4.168	2.800
60	445	95	6.546	4.000
90	347	64	8.183	4.656
120	280	47	9.474	5.069
180	0.00185	0.000275	11.727	5.604

Hosted by Google

während mit Hilfe dieses Wertes und der folgenden zusammengehörigen Versuchsdaten:

$$\Sigma = 0{\cdot}00975.$$

$t - t_0$	T
0	0·000945
40	0·000440

die Gleichung (2) als Geschwindigkeitskonstante den Wert liefert:

$$k = 0{\cdot}0208,$$

so dass als K_2 der Wert folgt:

$$K_2 = \frac{0{\cdot}000053 . 0{\cdot}525}{0{\cdot}434 . 0{\cdot}0208} = 0{\cdot}00308 .$$

Wenn wir nun unter Anwendung dieses Wertes die Versuchsdaten der Tabelle 6 von neuem berechnen, so erhalten wir mit Hilfe der Gleichung (2) die in der nachstehenden Tabelle 8 zusammengestellten Ergebnisse (siehe Tabelle 8).

Als endgültiger Wert für die Gleichgewichtskonstante bei 10° folgt hieraus:

$$K = \frac{0{\cdot}000058 . 0{\cdot}525}{0{\cdot}434 . 0{\cdot}0207} = 0{\cdot}00309 .$$

Bei der nämlichen Temperatur lieferten meine bei $^1/_{100}$-, bez. $^1/_{50}$-norm. Anfangskonzentration ausgeführten Messungen die in den beiden nachstehenden Tabellen 9 und 10 zusammengestellten Ergebnisse.

Tabelle 8. $t_0 = 2$

$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}$	$k = \frac{1}{t - t_0}\left[\frac{\Sigma + K}{K} \log \frac{c_0}{c} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K} \log \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}\right]$
—	—
0·089	0·0205
0·120	0·0196
0·153	0·0209
0·191	0·0206
0·232	0·0216
0·250	0·0210
	Mittelwert 0·0207

Tabelle 9. $t_0 = 2$

$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}$	k
—	—
0·261	0·0204
0·522	205
0·754	205
1·291	209
1·661	207
1·930	206
2·326	0·0211
	Mittelwert 0·0207

$t-t_0$	T	$c = \frac{1}{2}\left[\sqrt{(\Sigma + K - \frac{3}{2}T)^2 + 2KT} - (\Sigma + K - \frac{3}{2}T)\right]$	$\frac{\Sigma + K}{K} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma + \frac{2}{3}K}{K} \log \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}}$
$\Sigma = 0{\cdot}01940$		Tabelle 10.		
0	0·01870	0·008[illegible]3	—	—
10	1572	550	3·446	2·861
20	1370	373	6·273	5·059
30	1231	279	8·388	6·587
150	590	637	19·140	12·358
210	454	435	21·917	13·243
340	0·00271	0·000224	26·741	14·324

Die letzte Spalte der Tabellen 8—10 giebt als Wert der Geschwindigkeitskonstante bei 10° im Mittel:

$$k_{10} = 0{\cdot}0210.$$

3. Versuchsreihe.

Versuche bei 20°. Das bei dieser Temperatur befolgte Versuchsverfahren stimmte mit dem bei 10° angewandten genau überein. Die bei sehr niedrigem Bromgehalte, bez. bei grossem Überschusse von *HBr* ausgeführten Messungen lieferten die in den nachstehenden Tabellen zusammengestellten Ergebnisse.

$t-t_0$	T	$\frac{1}{t-t_0} \cdot \log_{10} \frac{T_0}{T} = 0{\cdot}4343k$
$\Sigma = 0{\cdot}000880$	Tabelle 11.	$t_0 = 1$
0	0·000803	—
4	630	0·0264
8	488	270
10	429	272
15	320	266
20	235	267
30	0·000130	0·0266
		Mittelwert 0·0267
$\Sigma = 0{\cdot}535$	Tabelle 12.	$t_0 = 5$
0	0·00965	—
240	856	0·000217
360	807	215
460	767	217
1380	487	215
1800	384	222
2880	0·00214	0·000227
		Mittelwert 0·000219

Hosted by Google

$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}$	$k = \frac{1}{t - t_0}\left[\frac{\Sigma + K}{K} \log \frac{c_0}{c} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K} \log \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}\right]$

Tabelle 10. $t_0 = 2$

—	—
0·370	0·0215
0·777	213
1·147	217
3·564	214
4·160	214
4·981	0·0218
	Mittelwert 0·0215

Als erster angenäherter Wert für die Gleichgewichtskonstante folgt aus diesen Daten:

$$K_1 = \frac{0{\cdot}000219 . 0{\cdot}535}{0{\cdot}0267} = 0{\cdot}00439,$$

woraus, sowie unter Anwendung von folgenden zusammengehörenden Daten der Tabelle 11:

$$\Sigma = 0{\cdot}000880.$$

$t - t_0$	T
0	0·000803
10	0·000429

die Gleichung (2) als Geschwindigkeitskonstante den Wert liefert:

$$k = 0{\cdot}0659,$$

so dass als zweiter, genauerer Wert der Gleichgewichtskonstante:

$$K_2 = \frac{0{\cdot}000219 . 0{\cdot}0535}{0{\cdot}434 . 0{\cdot}0659} = 0{\cdot}00406$$

folgt. Mit Hilfe dieses Wertes führt die Gleichung (2) zu folgenden Ergebnissen (siehe Tabelle 13, S. 556—557).

Als endgültig annehmbarer Wert für die Gleichgewichtskonstante bei 20° folgt hieraus:

$$K = \frac{0{\cdot}000219 . 0{\cdot}531}{0{\cdot}0664 . 0{\cdot}434} = 0{\cdot}00403.$$

Die Versuchs- und Rechnungsresultate meiner ebenfalls bei 20° und bei 0·01-, bez. 0·02-norm. Anfangskonzentration des Broms ausgeführten Messungen sind in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt (S. 556—557).

Die letzte Spalte der Tabellen 13—15 giebt als Geschwindigkeitskonstante bei 20° im Mittel den Wert:

$$k_{20} = 0{\cdot}0640.$$

Hosted by Google

$t-t_0$	T	$c = \frac{1}{2}[\sqrt{(\Sigma+K-\frac{3}{2}T)^2+2KT} - (\Sigma+K-\frac{2}{3}T)$	$\frac{\Sigma+K}{K}\log\frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma+\frac{2}{3}K}{K}\log\frac{c_0+\frac{K}{3}}{c+\frac{K}{3}}$
$\Sigma = 0.000880$		Tabelle 13.		
0	0·000803	0·000394	—	—
4	630	298	0·340	0·050
8	488	223	0·693	0·091
10	429	190	0·888	0·110
15	320	141	1·250	0·138
20	235	102	1·644	0·162
30	0·000130	0·000055	2·396	0·191
$\Sigma = 0.01040$		Tabelle 14.		
0	0·00982	0·00460	—	—
5	764	271	1·902	1·243
10	632	186	3·233	1·999
15	534	138	4·312	2·536
20	459	107	5·217	2·926
30	352	72	6·751	3·515
60	177	295	9·838	4·187
120	0·00050	0·000074	14·790	4·658
$\Sigma = 0.02100$		Tabelle 15.		
0	0·01970	0·00918	—	—
5	1567	490	3·899	3·069
10	1320	316	6·624	4·989
15	1142	226	8·706	6·299
20	1017	177	10·211	7·150
40	697	905	14·392	9·071
100	310	302	21·215	10·907
200	0·00090	0·000076	29·780	11·772

4. Versuchsreihe.

Versuche bei 30°. Das bei dieser Temperatur angewandte Versuchsverfahren stimmte mit dem bei den Temperaturen 10 und 20° befolgten genau überein. Meine bei sehr niedrigem Bromgehalte, bez. bei relativ sehr grosser Anfangskonzentration des Bromwasserstoffs ausgeführten Messungen lieferten die in den nachstehenden Tabellen 16 und 17 zusammengestellten Ergebnisse (siehe S. 558).

Als angenäherter Wert der Gleichgewichtskonstante folgt aus diesen Daten:

$$K_1 = \frac{0.00748 . 0.535}{0.0734} = 0.00545;$$

mit Hilfe dieses Wertes liefern die folgenden zusammengehörenden Daten der Tabelle 16:

Hosted by Google

$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}$	$k = \frac{1}{t - t_0}\left[\frac{\Sigma + K}{K} \log \frac{c_0}{c} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K} \log \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}\right]$

Tabelle 13. $t_0 = 1$

—	—
0·040	0·0625
0·075	0·0659
0·091	0·0687
0·117	0·0664
0·139	0·0671
0·166	0·0679
	Mittelwert 0·0664

Tabelle 14. $t_0 = 1$

—	—
0·342	0·0654
0·627	0·0607
0·868	0·0606
1·073	0·0609
1·382	0·0584
1·932	0·0619
2·342	0·0649
	Mittelwert 0·0623

Tabelle 15. $t_0 = 1$

—	—
0·514	0·0632
1·002	0·0633
1·432	0·0650
1·783	0·0639
2·763	0·0635
4·049	0·0626
4·815	0·0659
	Mittelwert 0·0635

$\Sigma = 0·00925.$

$t - t_0$	T
0	0·000776
10	0·000141

den Wert: $k = 0·194$,

mit Hilfe dessen als ein zweiter, genauerer Wert für die Gleichgewichtskonstante folgt:

$$K_2 = \frac{0·00748 . 0·535}{0·434 . 0·194} = 0·00475.$$

Unter Anwendung dieses Wertes führt die Gleichung (2), wenn hierin die Versuchsdaten der Tabelle 16 eingesetzt werden, zu den in der folgenden Tabelle 18 zusammengestellten Rechnungsergebnissen.

Hosted by Google

$t - t_0$	T	$\frac{1}{t - t_0} \cdot \log_{10} \frac{T_0}{T} = 0.4343\,k$
$\Sigma = 0.000925$	**Tabelle 16.**	$t_0 = 1$
0	0.000776	—
3	470	0.0726
5	325	0.0756
8	201	0.0729
10	141	0.0741
12	101	0.0739
15	0.000066	0.0714
		Mittelwert 0.0734
$\Sigma = 0.535$	**Tabelle 17.**	$t_0 = 1$
0	0.00980	—
120	796	0.000753
180	721	745
240	651	740
300	584	747
400	0.00490	0.000752
		Mittelwert 0.000748

$t - t_0$	T	$c = \frac{1}{2}\left[\sqrt{(\Sigma + K - \frac{3}{2}T)^2 + 2KT} - (\Sigma + K - \frac{3}{2}T)\right]$	$\frac{\Sigma + K}{K} \log \frac{c_0}{c}$	$\frac{\Sigma + \frac{2}{3}K}{K} \log \frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}}$
$\Sigma = 0.000925$		**Tabelle 18.**		
0	0.000776	0.000377	—	—
3	470	215	0.671	0.075
5	325	145	1.142	0.109
8	201	89	1.725	0.138
10	141	61	2.176	0.153
12	101	43	2.596	0.162
15	0.000066	0.000028	3.106	0.170
$\Sigma = 0.00960$		**Tabelle 19.**		
0	0.00816	0.003465	—	—
5	474	1335	2.804	1.401
10	313	730	4.579	1.991
15	214	448	6.015	2.317
20	146	285	7.344	2.531
25	105	195	8.460	2.655
30	0.00076	0.000130	9.651	2.626
$\Sigma = 0.02020$		**Tabelle 20.**		
0	0.01708	0.00674	—	—
5	1051	224	5.598	3.650
10	772	121	8.728	5.110
15	591	83	10.642	5.787
20	467	615	12.169	6.229
30	296	348	14.899	6.811
60	0.00088	0.000090	21.939	7.470

Hosted by Google

Als endgültiger Wert der Gleichgewichtskonstante bei 30° folgt hieraus:

$$K = \frac{0{\cdot}000748.0{\cdot}535}{0{\cdot}186.0{\cdot}434} = 0{\cdot}00495.$$

Die bei derselben Temperatur, bei 0·01-, bez. 0·02-norm. Anfangskonzentration des Broms (ohne Zusatz von HBr) ausgeführten Messungen lieferten die in den beiden folgenden Tabellen 19 und 20 zusammengestellten Resultate.

Aus der letzten Spalte der Tabellen 18—20 folgt als Geschwindigkeitskonstante bei 30° im Mittel der Wert:

$$k_{30} = 0{\cdot}182.$$

Messungen oberhalb 30° führte ich nicht aus, da die Reaktion auch schon bei 30° so schnell verläuft, dass in 3 Minuten etwa die Hälfte des Broms sich umsetzt, und dieser Umstand schon bei dieser Temperatur die Genauigkeit der Messresultate in ziemlich hohem Grade

$\frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}$	$k = \frac{1}{t - t_0}\left[\frac{\Sigma + K}{K} \log\frac{c_0}{c} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{K} \log\frac{c_0 + \frac{K}{3}}{c + \frac{K}{3}} - \frac{\Sigma + {}^2/_3 K}{3\left(c_0 + \frac{K}{3}\right)} \cdot \frac{c_0 - c}{c + \frac{K}{3}}\right]$
Tabelle 18. $t_0 = 1$	
—	—
0·062	0·178
0·093	0·188
0·120	0·183
0·134	0·189
0·143	0·191
0·151	0·186
	Mittelwert 0·186
Tabelle 19. $t_0 = 1$	
—	—
0·480	0·183
0·772	0·182
0·986	0·182
1·106	0·185
1·193	0·184
1·350	0·179
	Mittelwert 0·183
Tabelle 20. $t_0 = 1$	
—	—
1·080	0·170
1·805	0·181
2·224	0·176
2·532	0·170
2·984	0·170
3·567	0·182
	Mittelwert 0·176

Hosted by Google

beeinträchtigt. Bei Temperaturen mit mehreren Graden oberhalb 30° wäre der Verlauf der Reaktion experimentell nur noch in roher Annäherung verfolgbar.

Die Resultate meiner bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Messungen samt jenem Werte, welchen ich in meiner ersten Mitteilung bei der Temperatur 25° als gültig festgestellt habe, sind in der unten folgenden Tabelle zusammengestellt, wo die erste Spalte die Temperatur, die zweite die Geschwindigkeitskonstante und die dritte die Gleichgewichtskonstante ergiebt.

Tabelle 21.

Temperatur in Graden Celsius	k	K
0	0·00690	0·00198
10	0·0210	0·00309
20	0·0640	0·00403
25	0·1052	0·00444
30	0·182	0·00495

Was vor allem den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der Temperatur betrifft, so ergeben diese Versuchsdaten folgendes. Steigt die Temperatur von 0 auf 10°, also um 10°, so wird die Geschwindigkeitskonstante 3·04 mal grösser:

$$\frac{k_{10}}{k_0} = \frac{0{\cdot}0210}{0{\cdot}0069} = 3{\cdot}04\,;$$

wenn die Temperatur um weitere 10° steigt, so wird die Geschwindigkeitskonstante wieder nahe dreimal grösser:

$$\frac{k_{20}}{k_{10}} = \frac{0{\cdot}0640}{0{\cdot}0210} = 3{\cdot}05,$$

und endlich:

$$\frac{k_{30}}{k_{20}} = \frac{0{\cdot}182}{0{\cdot}064} = 2{\cdot}84.$$

Einer Steigerung der Temperatur um 10° (arithmetische Reihe) entspricht also eine Verdreifachung des Wertes der Geschwindigkeitskonstante (geometrische Progression), so dass zu erwarten ist, dass den Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Geschwindigkeitskonstante — wenigstens in dem untersuchten Intervalle — mit genügender Genauigkeit eine empirische Formel von folgender Gestalt darstellen wird:

$$\log k = a + bt,$$

wo a und b konstante Zahlen sind, und t die Temperatur in Graden der Zentesimalskala ausdrückt. Wenn wir in der obigen Formel unter Logarithmus den Briggschen verstehen und statt a die Konstante $\varkappa$ einführen:

$$\log \varkappa = a,$$

so können wir die obige Gleichung auch in der folgenden üblicheren Form schreiben: $k = \varkappa . 10^{bt}$.

Zur Berechnung der Konstanten a und b wären natürlich zwei zusammengehörende Wertepaare von k und t genügend, doch gewinnt man, wie aus den Elementen der Wahrscheinlichkeitsrechnung bekannt ist, viel wahrscheinlichere Werte, wenn man die Konstanten mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate, alle gewonnenen Versuchsdaten verwertend, berechnet. In unserem Falle liefert, wenn wir bei der Berechnung die in der vorigen Tabelle enthaltenen fünf zusammengehörenden Datenpaare verwenden, die Methode der kleinsten Quadrate die Werte:

$$a = -2{\cdot}1552$$
$$b = 0{\cdot}04753,$$

so dass: $k = 0{\cdot}00699 . 10^{0{\cdot}04753t}$,

oder: $k = 0{\cdot}04753t - 2{\cdot}1552$.

Die mit Hilfe dieser Formel berechneten, sowie die experimentell gefundenen Werte stimmen, wie die folgende Tabelle 22 zeigt, gut mit einander überein.

Tabelle 22.

Temperatur in Graden Celsius t	Berechneter Wert der Geschwindigkeits-konstanten k	Gefundener Wert der Geschwindigkeits-konstanten k
0	0·00699	0·00690
10	0·0209	0·0210
20	0·0624	0·0640
25	0·1078	0·1052
30	0·1849	0·182

Die Abweichung der berechneten Werte von den gefundenen ist nicht grösser, als es die nicht zu vermeidenden Versuchsfehler erwarten lassen.

van't Hoff stellte aus theoretischen Gründen und sich zugleich auch auf ein grosses Thatsachenmaterial stützend, die folgende Formel auf[1]):

$$\frac{d \log k}{d\vartheta} = \frac{A}{\vartheta^2} + \frac{B}{\vartheta} + C,$$

wo ϑ die absolute Temperatur, log den natürlichen Logarithmus bedeutet, und A, B, C Konstanten sind, von welchen die eine oder die andere in speziellen Fällen auch gleich Null werden kann.

In dem von mir studierten Falle kommt diese Formel, infolge Gleichwerdens der Konstanten A und B mit Null, in der einfachen Gestalt:

[1]) Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie, Heft 1, 230 (1898).

Hosted by Google

$$\frac{d \log k}{d \vartheta} = C = \text{konst.}$$

zur Geltung.

Was den Zusammenhang der Dissociationskonstante K mit der Temperatur betrifft, wird jener in dem untersuchten Intervalle mit genügender Genauigkeit durch die folgende lineare Gleichung dargestellt:

$$K = 0{\cdot}00204 + 0{\cdot}0000975\,t.$$

Die Konstanten dieser Gleichung habe ich aus den in der Tabelle 21 enthaltenen fünf zusammengehörenden Wertepaaren mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Wie die unten folgende Tabelle 23 zeigt, stimmen die mit Hilfe obiger Formel berechneten Werte der Gleichgewichtskonstante mit den experimentell gefundenen gut überein.

Tabelle 23.

Temperatur in Graden Celsius t	Berechneter Wert der Gleichgewichtskonstanten K	Gefundener Wert der Gleichgewichtskonstanten
0	0·00204	0·00198
10	0·00301	0·00309
20	0·00399	0·00403
25	0·00447	0·00447
30	0·00496	0·00495

Durch Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf chemische Gleichgewichtszustände stellte van't Hoff, wie bekannt[1]), den folgenden Zusammenhang auf zwischen der Gleichgewichtskonstante K, der Reaktionswärme q und der absoluten Temperatur ϑ:

$$\frac{d \log K}{d \vartheta} = -\frac{q}{R \vartheta^2},$$

wo R die allgemeine Gaskonstante ist und unter log der natürliche zu verstehen ist.

Wenden wir diese Gleichung auf die Dissociation des Wasserstofftribromids an:

$$\underset{c_{HBr_3}}{HBr_3} \rightleftarrows \underset{c_{HBr}}{HBr} + \underset{c}{Br_2},$$

so stellt q, da wir die Gleichgewichtskonstante K durch die Gleichung:

$$K c_{HBr_3} = c . c_{HBr}$$

definierten, die Dissociationswärme des Wasserstofftribromids in wässerigem Alkohol dar, also den negativen Wert der Bildungswärme des Wasserstofftribromids aus den Komponenten HBr und Br_2.

[1]) Vergl. Svenska Vetenskaps-Akad. Handl. **21**, Nr. 17 (1886), oder in deutscher Übersetzung: Ostwalds Klassiker, Nr. 110 (1900).

Hosted by Google

Unter der Annahme, dass die Reaktionswärme von der Temperatur nicht abhängt, was — wenigstens in einem kleineren Temperaturintervalle — mit grosser Annäherung immer zutrifft, ist die obige Differentialgleichung integrierbar, und der Wert dieses Integrals zwischen den Temperaturgrenzen ϑ_2 und ϑ_1 lautet:

$$\log \frac{K_2}{K_1} = -\frac{q}{R} \cdot \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_1 \vartheta_2},$$

wo K_2 den bei der Temperatur ϑ_2 und K_1 den bei ϑ_1 gültigen Wert der Gleichgewichtskonstante darstellt. Denken wir die Reaktionswärme in Grammkalorien ausgedrückt, so ist der Wert von R:

$$R = 1{\cdot}991\,[1]),$$

und wenn wir anstatt des natürlichen den Briggschen Logarithmus einführen, so folgt:

$$q = -\frac{4{\cdot}584 (\log K_2 - \log K_1) \vartheta_1 \vartheta_2}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \text{ Kal.}$$

Setzen wir die aus der obigen empirischen Formel sich bei 0 und 5° ergebenden Werte: $K_1 = 0{\cdot}00204$

$K_2 = 0{\cdot}00253,$

in die obige Gleichung ein, so folgt als Dissociationswärme des Wasserstofftribromids für das Temperaturintervall 0—5° der Wert:

$$q = -6026 \text{ Kal.}$$

Die experimentelle Bestimmung der Bildungswärme des Wasserstofftribromids wird sehr erschwert durch den Umstand, dass der von *HBr* nicht gebundene Anteil Brom auf Alkohol zersetzend einwirkt, und dass diese Reaktion, falls sie nicht sehr langsam verläuft, während der Dauer einer kalorimetrischen Messung eine nicht zu vernachlässigende Wärmemenge entwickelt. In der Nähe von 0° ist aber einerseits der Dissociationsgrad und andererseits die Geschwindigkeit der zersetzenden Wirkung von Brom auf Alkohol schon so gering, dass unter diesen Umständen die nötige Korrektion klein und leicht anzubringen ist, wenn man lange genug nach dem Hineinbringen von Brom in Alkohol die Änderung der Temperatur des Kalorimeters beobachtet, was wegen der infolge des Wärmeaustausches mit der Umgebung nötigen Korrektion auch sonst nötig wäre. Der Wärmeaustauch mit der Umgebung war bei meinen Versuchen sehr gering, da die Temperatur der Umgebung (2—4°) während der Versuchsdauer sich höchstens um etwa 2° von der Temperatur des Kalorimeters unterschied, welche ursprünglich 0·5° betrug und zu Ende des dritten Versuches auf etwa 5° stieg.

[1]) Nernst, Theoretische Chemie (3. Aufl.) S. 52 (1900).

Hosted by Google

In meinem Versuche benutzte ich ein nach den Vorschriften von Nernst[1]) ausgerüstetes Glaskalorimeter. Der Wasserwert des etwa $^1/_2$ Liter fassenden inneren Cylinders betrug 16·72 g. Der Wasserwert des in die Flüssigkeit eintauchenden Anteils des in $^1/_{100}{}^0$ eingeteilten Beckmannschen Thermometers betrug 5·00 und der des mit einem Ebonitgriff versehenen Rührers, sowie der des Reagierglases 3·76, bez. 2·00 g; der Wasserwert des Kalorimeters und seiner Teile war also in Summa gleich 27·48 g. In dem inneren Cylinder stand am Anfange des Versuchs eine Flüssigkeit von folgender Zusammensetzung:

Absol. Alkohol	316·0 g (400 ccm),
12·5%ige wässerige HBr-Lösung	109·3 g (100 „),
Summe	425·3 g

sie war also ein 74·3 %iger Alkohol. Die spezifische Wärme des 74·3 %igen wässerigen Alkohols beträgt[2]) 0·774, und dieser Wert kann mit einem kleinen Fehler auch als spezifische Wärme der von mir angewandten, in dem Kalorimeter enthaltenen Flüssigkeit angenommen werden. Der Wasserwert der Kalorimeterflüssigkeit berechnet sich alsdann zu:

$$425{\cdot}3 \times 0{\cdot}774 = 329{\cdot}2,$$

und der Wasserwert der letzteren + jener des Kalorimeters und seiner Teile ergiebt sich zu:

$$\begin{array}{r} 329{\cdot}2 \\ 27{\cdot}5 \\ \hline 356{\cdot}7\ \text{g} \end{array}$$

Nachdem ich vor dem Eintragen des Broms zuerst den Gang des Thermometers durch Ablesung in Zeitabschnitten von 20 Sekunden lange genug beobachtet hatte, trug ich, indem ich das Reagierglas durchstiess, 6·13 g Brom in das Kalorimeter ein und las — unter gleichmässigem Rühren — nach je 20 Sekunden so lange den Temperaturstand ab, bis der Gang des letzteren wieder gleichmässig wurde. Die Temperatursteigerung betrug — nach dem Anbringen der nötigen Korrektion — 0·778°. Nach Herstellung des thermischen Gleichgewichtes wurden in die Kalorimeterflüssigkeit weitere 6·13 g Brom eingetragen, wobei die Temperatursteigerung 0·771° betrug. Ein weiterer Zusatz von 6·13 g Brom bewirkte eine Temperaturerhöhung von 0·783°. Bei dem ersten Versuche blieb (wie die Berechnung mit Hilfe des Wertes $K = 0{\cdot}0024$ ergiebt) 0·63 % der eingetragenen (6·13 g) Brommenge unverbunden (dissociiert), bei dem zweiten Versuche (von 12·26 g Brom) 0·20 % und

---

[1]) Nernst, Theoretische Chemie (3. Aufl.), S. 551 (1900); siehe weiter Diese Zeitschr. 2, 23 (1888).

[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 1, 593 (1891).

Hosted by Google

bei dem dritten (von 18·3 g Brom) 0·98 %. Die Bildungswärme des Wasserstofftribromids beträgt also:

nach dem ersten Versuche	$0{\cdot}778.356{\cdot}7\cdot\frac{160}{6{\cdot}09}$	= 7291 Kal.,
„ „ zweiten „	$1{\cdot}549.356{\cdot}7\cdot\frac{160}{12{\cdot}24}$	= 7226 „
„ „ dritten „	$2{\cdot}332.356{\cdot}7\cdot\frac{160}{18{\cdot}11}$	= 7309 „
	Im Mittel	7275 Kal.

Wir können also die folgende thermochemische Gleichung aufschreiben:

$$Br_2\,(\text{fl.}) + HBr\,(\text{gel.}) = HBr_3\,(\text{gel.}) \cdots + 7275 \text{ Kal.}$$

(in 74 %igem Alkohol).

Die Reaktion jedoch, für welche wir den negativen Wert der Bildungswärme mit Hilfe der van't Hoffschen Gleichung berechnet haben, war die folgende:

$$Br_2\,(\text{gel.}) + HBr\,(\text{gel.}) = HBr_3\,(\text{gel.});$$

es muss also noch die Lösungswärme des Broms in Alkohol vom obigen Wassergehalt bestimmt werden, um die Reaktionswärme der zuletzt angeführten Gleichung berechnen zu können. Zu dem Zwecke löste ich abgemessene Mengen von Brom in einem Gemische von $^4/_5$ Vol. Alkohol und $^1/_5$ Volum Wasser und bestimmte experimentell die sich dabei entwickelnde Wärme.

Die aufgelöste Menge von Brom betrug 15·3 g, und die Flüssigkeitsmenge im Kalorimeter bestand aus 416 g 76 (Gewichts-) prozentigem Alkohol, dessen Wasserwert also gleich:

$$0{\cdot}765 \times 416 = 318{\cdot}2 \text{ g}$$

war, während der Wasserwert aller übrigen Teile 27·6 g betrug. Die Temperaturerhöhung ergab sich nach Anwendung der nötigen Korrektion zu 0·375°.

Die Lösungswärme des Broms berechnet sich aus diesen Daten zu:

$$0{\cdot}375.345{\cdot}8.\frac{160}{15{\cdot}3} = 1240 \text{ Kal.},$$

die gesuchte Reaktionswärme beträgt also:

$$7275 - 1240 = 6035 \text{ Kal.},$$

so dass wir schreiben können:

$$Br_2(\text{gel.}) + HBr(\text{gel.}) = HBr_3(\text{gel.}) \cdots + 6035 \text{ Kal.}$$

Die Übereinstimmung zwischen dem mit Hilfe der van't Hoffschen Gleichung berechneten und dem durch den Versuch gefundenen

Werte ist eine sehr gute; die Dissociationswärme des Wasserstofftribromids (q) ergab sich nämlich zu:

$$q = -6026 \text{ Kal. berechnet}$$
$$q = -6035 \text{ Kal. nach dem Versuche;}$$

die Übereinstimmung ist also zufälligerweise eine bessere, als zu erwarten war.

Dieser guten Übereinstimmung erteilt ein besonderes Interesse der Umstand, dass der Wert der Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen nicht durch direktes Studium des Gleichgewichtszustandes selbst bestimmt wurde, sondern auf indirektem Wege, nämlich dadurch, dass der zeitliche Verlauf einer anderen, vom Entstehen und Zerfall des Wasserstofftribromids begleiteten Reaktion studiert wurde.

Hosted by Google

Über die Bildungsverhältnisse von Orthoklas und Albit.

Von

Emil Baur.

(Mit 4 Figuren im Text.)

Es ist ein bis jetzt nur sehr unvollkommen gelöstes Problem der Gesteinskunde, die Gesetze der Association der Minerale in den Gesteinen ausfindig zu machen. Das Problem besteht darin, in jedem Falle anzugeben, welche Minerale bei der Erstarrung auskrystallisieren werden, wenn eine Schmelze von bestimmter chemischer Zusammensetzung gegeben ist.

Zur Lösung dieser Aufgabe ist nötig, die Existenzgrenzen der Minerale in ihrer Abhängigkeit von der Zusammensetzung der in Frage kommenden Schmelzen zu kennen. Diese Grenzen könnte man angeben, wenn man die Erstarrungskurven, bezw. -flächen aller vorkommenden Schmelzen als Funktionen der Temperatur bestimmen würde. Die Erstarrungskurve einer Schmelze aus zwei Bestandteilen ist im allgemeinen eine Zickzacklinie, deren obere gerundete Zacken chemischen Individuen, und deren untere Zacken eutektischen Gemengen entsprechen. So würden beispielsweise die Erstarrungskurven von Kieselsäure-, Kalium-, bezw. Natriumaluminat-Schmelzen die Gestalt der Figg. 1 und 2 haben, wenn man annimmt, dass keine anderen Bodenkörper auftreten können, als diejenigen, welche als Minerale in der Natur angetroffen werden. Deswegen ist auch in Fig. 2 ein dystektischer Punkt für Natriumleucit weggelassen worden, da bis jetzt alle Bemühungen, einen solchen darzustellen, erfolglos waren[1]).

Nun scheitert die experimentelle Bestimmung der Kurven der Fig. 1 und 2 an dem Umstande, dass dergl. Schmelzen bei der Erstarrung nicht krystallisieren, sondern glasig werden. Es ist unmöglich, Quarz und Feldspat aus trockenen Schmelzen zu erhalten. Dagegen bilden

[1]) Vergl. Fouqué und Michel-Lévy, Synthèse des minéraux et de roches. Paris, Masson & Co. 1882. Auch G. und Ch. Friedel, Bull. soc. minér. 13, 182 (1890).

Hosted by Google

sie sich aus wässerigen Lösungen, was für den Quarz seit langem bekannt ist und für Orthoklas und Albit durch die Versuche von Friedel und Sarasin[1]) gezeigt wurde. Sie brachten Aluminiumsilikate und Alkalien in geeigneten Mengenverhältnissen mit Wasser in einen inwendig platinierten Stahlcylinder und erhitzten längere Zeit auf etwa 500°.

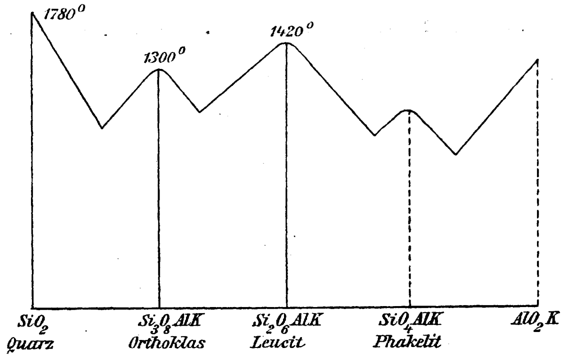


Fig. 1.

Dass die Bildung von Quarz und Feldspat, wie auch diejenige von Glimmer und Hornblende, in der Natur ebenfalls aus wässeriger Lösung oder allgemeiner aus wasserhaltiger Schmelze erfolgte, dafür giebt es eine lange Reihe von geologischen und petrographischen Gründen.

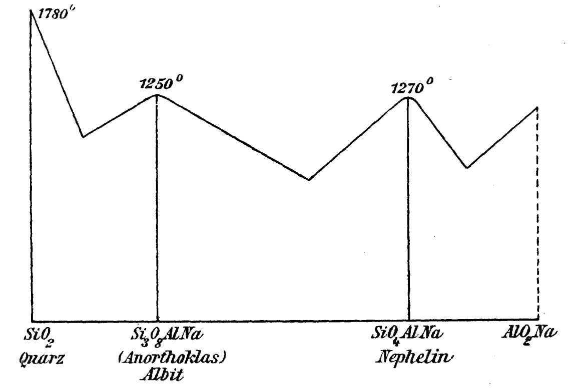


Fig. 2.

Wir fragen uns nun, welchen Einfluss ein Wassergehalt in der Kieselsäure-Alkalialuminat-Schmelze auf deren Erstarrungskurve ausübt. Der Einfluss ist ein doppelter. Erstens wirkt das Wasser als dritter

[1]) Bull. soc. minér. **2**, 158 (1879); **3**, 171 (1880). — Compt. rend. **92**, 1374 (1881); **97**, 290 (1883).

Hosted by Google

Bestandteil temperaturerniedrigend auf die Erstarrung. Alle Ordinaten sind also in den Figg. 1 und 2 entsprechend zu verkürzen. Zweitens aber werden die Existenzgrenzen der Bodenkörper in bedeutungsvoller Weise verschoben, indem nämlich aus einem eutektischen Punkte ein Knickpunkt wird, während ein dystektischer Punkt überhaupt verschwindet, solange die Bodenkörper nicht wasser- (bezw. hydroxyl)haltig sind. Denn beiderlei Punkte bestehen ja nur dann, wenn die flüssigen Phasen mit den auskrystallisierenden festen Phasen quantitativ dieselbe Zusammensetzung haben.

In Fig. 3 ist für eine bestimmte Temperatur die Sättigung einer Lösung an Orthoklas dargestellt, welche wechselnde Mengen von Kieselsäure und Kaliumaluminat enthält. Vom Punkte 0 aus ist der SiO_2-Gehalt nach oben, der AlO_2K-Gehalt nach rechts abgetragen. Der Punkt P möge die Sättigung einer reinen Orthoklaslösung angeben. Dann stellt die Kurve PCD Sättigung an Orthoklas dar, bei Überschuss von einem der beiden Bestandteile[1]). Wäre weiter OA die Sättigung an Quarz[2]) bei derselben Temperatur, so befände sich der Feldspat im sogenannten Umwandlungsintervall. Aus einer übersättigten Lösung von der Zusammensetzung R würde nur Quarz krystallisieren; aus einer Lösung S Quarz und Feldspat zugleich, und aus einer Lösung T Feldspat allein[3]). Mit der Temperatur verschieben sich AC und PCD

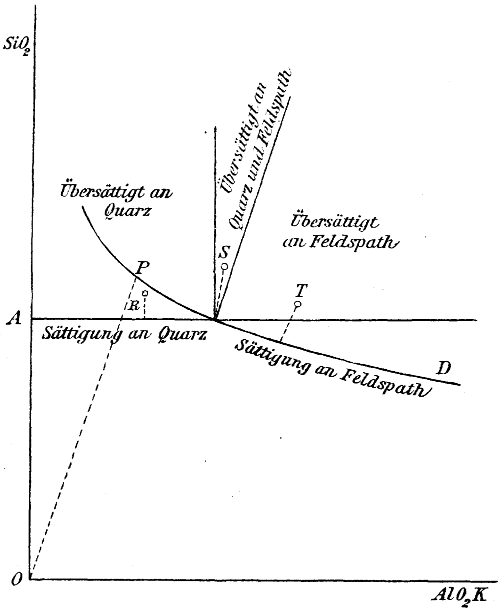


Fig. 3.

[1]) Die Kurve wird einer Gleichung $k = a^3 b$ gehorchen, wo k das Löslichkeitsprodukt des Orthoklas und a und b die Konzentrationen von SiO_2 und AlO_2K bedeuten. Zieht man die Ionendissociation in Betracht, so sind die Bruttokonzentrationen zuvor mit den Dissociationsgraden zu multiplizieren und die Produkte als a und b zu betrachten.

[2]) Dieselbe ist der Einfachheit halber unabhängig vom AlO_2K-Gehalt angenommen. Trifft dies nicht zu, so verwandelt sich die Gerade AC in eine Kurve.

[3]) Vgl. van't Hoff, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, S. 9. Leipzig 1897.

gegeneinander, und zwar so, dass mit sinkender Temperatur die Existenzbreite des Feldspats jedenfalls abnimmt, denn bei niedrigen Temperaturen ist dieser gegen Wasser durchaus unbeständig, indem er in Quarz und Thon zerfällt, und eine alkalische Lösung entsteht.

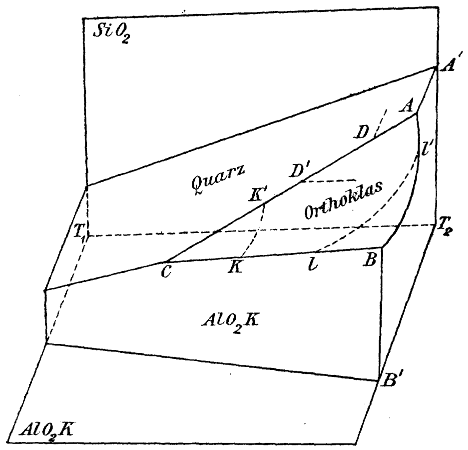


Fig. 4.

Für das Beständigkeitsfeld des Feldspats erhält man sonach eine zwischen den Feldern für Quarz und Aluminat sich erstreckende Fläche *ABC* (vergl. Fig. 4), welche sich nach den tieferen Temperaturen zuspitzt[1]). Teile dieser Fläche bei *B* und bei *C* dürften etwa entlang *ll'* und *kk'* abgeschnitten werden durch Flächen, welche resp. dem Leucit und dem Thon angehörten.

Ich versuchte nun, etwas über die Breite und die Begrenzungen der Fläche *ABC* zu erfahren bei einer möglichst hohen Temperatur. Es diente mir dazu ein Stahlcylinder von 2 cm Wandstärke, der mit einem aufschraubbaren Deckel versehen war. Die Dichtung ermöglichte ein konischer, mit Graphit zu schmierender Schliff, mit dem der Deckel auf den Cylinder aufgepasst war. Der innere Hohlraum fasste 150 ccm[2]). Eine inwendige Platinierung ist nicht notwendig[3]). Bei allen Versuchen wurden 12 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur verwendet und Mengen von fester Substanz, die zwischen 7 und 30 g schwankten. Der Ofen, in dem die Bombe erhitzt wurde, bestand aus einem doppelwandigen eisernen Cylinder, dessen Zwischenraum mit Zink angefüllt war, während die Bombe, in ein pulverförmiges Material eingebettet, in dessen Innenraum Platz fand. Dieser Ofen war mit Ziegeln umkleidet und mit Asbest bedeckt, wurde mit Gasbrennern geheizt und gestattete, eine Temperatur von 520° in dem ganzen Umkreis der Bombe gleichmässig aufrecht zu erhalten. Auf dieser Temperatur wurde die Bombe bei

---

[1]) Die Temperaturen sind in Fig. 4 entlang $T_1 T_2$ abgetragen.

[2]) Diese Bombe wurde mir von Herrn Prof. W. Muthmann zu meinen Versuchen gütigst zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte.

[3]) Vergl. Cailletet und Collardeau, Journ. Phys. (2) **10**, 333.

Hosted by Google

jedem Versuch vier bis sechs Stunden gehalten, dann während weiterer zwei bis drei Stunden langsam auf etwa 450° abgekühlt, hierauf wurde die Heizung abgestellt und im Ofen erkalten gelassen.

Über den Druck im Inneren der Bombe lässt sich wenig aussagen. Wenn sie mit Wasser allein beschickt würde, so würde sich bei 360° ein Druck von 212 Atmosph. einstellen, wenn 6·7 g Wasser eingefüllt werden.

Als feste Materialien verwandte ich amorphe Kieselsäure, dargestellt durch Einleiten von Fluorsilicium in Wasser, und Kalium-, bezw. Natriumaluminat. Da der grössere Teil des Wassers in der Dampfphase anzunehmen ist, so wird wohl bei der verhältnismässig geringen Temperatur von 520° nicht die gesamte feste Substanz, wenigstens nicht alle Kieselsäure, in Lösung gegangen sein. Es wird sich also zunächst eine an den amorphen festen Substanzen gesättigte Lösung hergestellt haben, aus der dann die krystallinischen bei derselben Temperatur auskrystallisierten, da diese, als die beständigeren, gegenüber jenen die unlöslicheren sind. Was in der Bombe geschieht, ist demnach ein Umkrystallisieren vergleichbar mit der kontaktmetamorphischen Umwandlung von Thonschiefer in Hornfels oder von Kalk in Marmor.

Da man bei der Abkühlung irgendwo die Linie *AC* der Figur 4 überschreitet, so ist zu fürchten, dass etwa bei hoher Temperatur gebildeter Feldspat beim Abkühlen wieder zersetzt wird; doch hat sich gezeigt, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit klein genug ist, um beim Abkühlen keine beträchtliche Zerstörung zu verursachen. Immerhin ist möglich, dass mir auf diese Weise der Leucit entgangen wäre, worauf weiter unten zurückzukommen sein wird.

Nach diesen Vorbemerkungen beschreibe ich die Versuche:

Versuch 1. 5 g SiO_2, 2 g AlO_2K (entspricht einem Punkte zwischen Quarz und Orthoklas in der Figur 1). Es entstand Quarz in mikroskopisch leicht erkennbaren, sehr gut entwickelten Formen. Daneben trat ein radialstrahliges Aggregat auf, welches mit bekannten Mineralien nicht identifizierbar war. Prof. E. Weinschenk, der die Güte hatte, meine Präparate mikroskopisch zu untersuchen, beschreibt dasselbe folgendermassen: „Radialstrahliges Aggregat, ziemlich hohe Lichtbrechung (ca. 1·65), mittlere Doppelbrechung (ca. 0·015), Axenebene quer zur Längserstreckung, Axenwinkel ziemlich klein, optisch positiv."

Versuch 2. 5 g SiO_2, 3·3 g AlO_2K (entspricht einem Punkte zwischen Feldspat und Leucit in der Figur 1). Es entstand Quarz und daneben Orthoklas in Globuliten.

Hosted by Google

Versuch 3. 5 g SiO_2, 5 g AlO_2K (entspricht einem Punkte zwischen Leucit und Phakelit). Es entstand etwas Quarz, vorherrschend aber Orthoklas, teils in Globuliten, teils in wohl entwickelten Individuen. Weinschenk beschreibt ein solches wie folgt: „Schnitt senkrecht zu c, sehr grosser Axenwinkel, Auslöschungsschiefe 5°, Lichtbrechung niederer wie Kanadabalsam, Doppelbrechung schwach. Daneben ein Karlsbader Zwilling."

Versuch 4. 5 g SiO_2, 15 g AlO_2K. Es entstand Orthoklas allein in guter Ausbildung. Teilweise zeigten die Individuen einen Übergang zu scheinbaren Sphärolithen durch Durchkreuzung. Weinschenk beschreibt einen Krystall wie folgt: „Blättchen mit ungleichmässig sechsseitiger Umgrenzung senkrecht zur positiven Bisektrix eines sehr grossen Axenwinkels. Richtung a. Bildet einen sehr kleinen Winkel mit einer Kante."

Versuch 5. 5g SiO_2, 25 g AlO_2K. Es entstanden Aggregate von sehr feinen Nadeln, die mikroskopisch unbestimmbar waren. Sie gelatinierten mit Salzsäure. Entsprechend dem grossen Thonerdegehalt der Mischung war ein grosser Teil des Produktes amorph.

Versuch 6. 13 g SiO_2, 4·5 g AlO_2Na (entspricht einem Punkt zwischen Quarz und Albit in der Figur 2). Es entstand nur Quarz.

Versuch 7. 5 g SiO_2, 2·3 g AlO_2Na (Albitmischung). Es entstand nur Quarz.

Versuch 8. 5 g SiO_2, 4·3 g AlO_2Na (Zusammensetzung zwischen Natriumleucit und Nephelin). Erhalten Quarz, daneben Tridymit und zwillingslammellierten Albit, schwächer lichtbrechend als Kanadabalsam. — Den Tridymit konnte Weinschenk folgendermassen charakterisieren: „Täfelchen, aus zahlreichen verschieden orientierten Individuen zusammengesetzt, bedeutend schwächer lichtbrechend als Kanadabalsam, schwach doppelbrechend, kleiner Axenwinkel, optisch positiv."

Versuch 9. 5 g SiO_2, 10 AlO_2Na. Erhalten Albit, bestimmt durch folgende Eigenschaften: „Lichtbrechung und Doppelbrechung stimmt für Albit. Krystalle nach der a-Axe langgestreckt. Optischer Charakter der Hauptzone negativ. Zwillingslammellierung parallel zur Hauptzone: Auslöschungsschiefe sehr klein; Hauptfläche annähernd parallel zur Axenebene" (Weinschenk).

Versuch 10. 5 g SiO_2, 15 g AlO_2Na.

Versuch 11. 5 g SiO_2, 25 g AlO_2Na.

Beide Male wurden mit Salzsäure gelatinierende Krystalle erhalten, die die meisten Eigenschaften des Nephelins zeigten, völlig aber mit keinem bekannten Mineral übereinstimmten. Weinschenk beschrieb

sie wie folgt: „Rektanguläre Tafeln, Lichtbrechung ganz wenig höher als der Kanadabalsam. Senkrechter Austritt der spitzen Bisektrix eines sehr grossen Axenwinkels. Eventuell einaxig parallel zur Axe. Richtung α parallel der längeren Kante. Doppelbrechung mindestens 0·015. Gerade Auslöschung."

Allgemein ist zu bemerken, dass die Mutterlaugen in allen Versuchen alkalisch waren, und dass naturgemäss neben den Krystallen eine gewisse Menge amorphe Substanz sich vorfand. Eine Trennung beider auszuführen, war wegen der Kleinheit der Krystalle unmöglich.

Schliesslich versuchte ich, neben dem Albit Hornblende zu erhalten, indem zu Mischungen wie in den Versuchen 8 und 9 noch grössere oder geringere Mengen von den Bestandteilen des Augits[1]) zugesetzt wurden. In allen Fällen erhielt ich jedoch neben Quarz und Albit nur Krystallaggregate eines wasserhaltigen Thonerdesilikates, wie sich durch Analyse feststellen liess. Die Krystalle liessen sich nämlich durch Kochen mit Salzsäure und Schlämmen von den Beimengungen ziemlich vollständig befreien[2]).

Bemerkenswert ist, dass der Natronfeldspat in der Form des Albits erhalten wurde, wie er auf Pegmatiten vorkommt, und nicht in der Form von Anorthoklas.

Das allgemeine Ergebnis bezüglich der Beständigkeitsgrenzen von Orthoklas und Albit bei 520° lautet nun dahin, dass beide Salze bei dieser Temperatur aus ihrer reinen Lösung nicht erhalten werden können, sondern nur aus solchen, welche einen Überschuss an Basen enthalten. Das Existenzgebiet ist bei dieser Temperatur verhältnismässig breit, d. h. es krystallisiert auch aus sehr alkalireichen Lösungen immer noch Feldspat. Bezüglich des Orthoklases steht dieser Befund in Widerspruch mit einem Versuch von G. und Ch. Friedel[3]), welche bei etwa 500° aus reiner Leucitlösung, dargestellt aus gefällter Kieselsäure, Thonerde und Kali, den Leucit in quadratischer Form erhalten haben. Freilich haben diese Experimentatoren mehr Wasser, nämlich das 20-fache vom Gewicht der festen Substanz, angewendet. Doch dürfte dies keinen

---

[1]) Die Zusammensetzung der Bestandteile des Augits wurde nach der Formel bemessen: $Si_3O_{12}Al_2Mg_2Ca$ ($= Si_2O_6MgCa + SiO_6Al_2Mg$). Vergl. Groth, Tabellarische Übersicht der Mineralien.

[2]) Die Analyse ergab:

SiO_2	48·48%
Al_2O_3	45·21
H_2O	5·40
CaO	0·90
	100·04

[3]) Bull. soc. minér. **13**, 182.

Hosted by Google

Unterschied machen. Eine bessere Erklärung wäre es, wenn man annehmen dürfte, dass sie thatsächlich bei höherer Temperatur gearbeitet haben, als sie angeben. Ausserdem kann die Abkühlungsgeschwindigkeit von Einfluss sein. Denn wenn die Fläche des Feldspats von der des Leucits etwa in der Linie $l l'$ der Figur 4 geschnitten wird, so möchte, nach Überschreitung dieser Linie, bei langsamer Abkühlung Umwandlung in Feldspat eintreten, während man den Leucit bei rascher Abkühlung noch retten kann. In der That haben die französischen Forscher in einem anderen Versuch, als sie Kaliglimmer mit so viel Kali und Kieselsäure mischten, als der Zusammensetzung des Leucits entspricht, statt dessen Orthoklas erhalten[1]). Hierüber, sowie über die letzten Temperaturen, bei denen Feldspat noch krystallisieren kann, wären weitere Versuche anzustellen.

Inzwischen lässt sich über die Bildungsverhältnisse der Gesteine, in denen die Association Quarz—Feldspat vorkommt, bereits folgendes aussagen. Krystallisiert das Magma durch isotherme Einengung, also durch Verdampfen des Lösungsmittels bei festgehaltener Temperatur, und hat das Magma eine solche Zusammensetzung, dass etwa zuerst Sättigung für Quarz eintritt, gelangt man also zuerst auf einen Punkt der SiO_2-Fläche (Fig. 4), so ändert sich die Zusammensetzung des Magmas entlang einer Linie parallel $A A'$, bis sie durch einen Punkt D der Linie AC dargestellt wird. In diesem Punkte tritt neben dem Quarz Feldspat auf. Die weitere Erstarrung vollzieht sich nach Massgabe des Entweichens des Wassers im Punkte D, wenn derselbe oberhalb des Umwandlungspunktes liegt. Dieser Fall entspricht der Struktur eines Porphyrs, der Quarzeinsprenglinge in einer Grundmasse enthält, die aus Quarz und Feldspat nebeneinander bestehen. Das Zusammenkrystallisieren der beiden Mineralien erweckt den Anschein eines eutektischen Punktes, der indessen in Wirklichkeit nicht vorliegt. Liegt Punkt D innerhalb des Umwandlungsintervalles, so ist er nicht Krystallisationsendpunkt, sondern die Krystallisation setzt sich entlang einer Linie fort, welche das Orthoklasfeld durchquert. Es krystallisiert dann bloss Orthoklas. Der Quarz ist dann unbeständig, und es droht ihm die Wiederauflösung. In der That wird in Porphyren die „magmatische Resorption“ des Quarzes häufig beobachtet[2]).

Krystallisiert jedoch das Magma durch Abkühlung ohne Entweichen des Lösungsmittels, und hat es eine solche Zusammensetzung, dass zu-

[1]) Loc. cit. S. 131.

[2]) Vergl. Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie der massigen Gesteine (2. Aufl.) 1887, S. 356.

erst ein Punkt der Orthoklasfläche erreicht wird, so ändert sich, während Orthoklas krystallisiert, die Zusammensetzung der Lösung entlang einer Linie, die ungefähr parallel $T_1 T_2$ verläuft[1]), bis bei einem Punkte D' die Linie AC überschritten wird. Darnach krystallisiert nur noch Quarz, der jetzt die von den Feldspatindividuen übrig gelassenen Zwischenräume ausfüllt. Wir kommen so zu einem Verständnis der hypidiomorphen Ausbildungsform der Tiefengesteine, speziell des Granites. Da der Feldspat bei diesen Temperaturen bereits unbeständig ist, so droht ihm die magmatische Resorption. Diese findet in der Natur jedenfalls auch vielfach statt und möchte davon der sogen. „quartz de corrosion"[2]) Zeugnis ablegen. Wenn die Wiederauflösung, bezw. Umwandlung des Feldspats der Granite nicht bedeutender ist, so liegt das an dem Abfliessen der Mutterlauge, bezw. Verdampfen des Lösungsmittels. Denn natürlich werden in der Natur die beiden Formen der Krystallisation, die isotherme und die isochore, vermischt auftreten.

Man erkennt auch, dass die schliessliche alleinige Krystallisation von Quarz nicht von der Erschöpfung des Magmas an Alkalien und Thonerde herrührt — dies ist unmöglich —, sondern nur von der tieferen Temperatur. Der Mutterlauge verbleibt ein Gehalt an Alkali, der uns in der Alkalität der heissen Sprudelquellen und Geysire, die wir als die letzten und eventuell nachträglich noch modifizierten Reste der Mutterlauge eines erstarrenden Tiefengesteines zu betrachten haben, entgegentritt[3]). Ebenso erklären sich die Quarzapophysen eines Granitmassivs, deren Erstarrungstemperatur wegen ihrer Dimensionen sicher eine recht niedrige war. Diese haben also nichts mit einer hypothetischen „magmatischen Spaltung" zu thun, sondern verdanken ihre petrographische und mineralische Eigentümlichkeit allein den Bedingungen der Temperatur.

Schreitet die Krystallisation durch eine Kombination von Abkühlung und Einengung auf der Linie AC fort, oder vollzieht sie sich isotherm durch Einengung auf einem bestimmten Punkte der Linie AC, so tritt gleichzeitige Bildung von Quarz und Feldspat ein, welche zu

---

[1]) Genau genommen läuft die Krystallisationsbahn auf die Quarzfläche zu oder von ihr weg, je nachdem beim Anfang der Krystallisation die Zusammensetzung der Lösung reicher oder ärmer an SiO_2 war, als der Formel $3\,SiO_2, AlO_2K$ entspricht.

[2]) Rosenbusch, Mikroskopische Physiographie der massigen Gesteine, S. 19. Stuttgart 1887.

[3]) Vgl. E. Süss, Die Karlsbader Thermen. Naturforscherversammlung Karlsbad 1902.

Hosted by Google

panidiomorpher Gesteinsentwickelung führt, wie sie in Apliten und Pegmatiten vorliegt[1]).

Schliesslich ist nochmals hervorzuheben, dass die Übergänge der Linie *AC* Knickpunkten zweier Lösungslinien entsprechen, und dass eutektische Punkte[2]) bei der Erstarrung wasserhaltiger Magmen im allgemeinen keine Rolle spielen, sondern nur bei derjenigen der Ergussgesteine (Laven).

Zum Schluss möchte ich noch kurz darauf hinweisen, wie die Eruptionsfähigkeit des wasserhaltigen Magmas mit seiner Erstarrung zusammenhängt. Für jede wässerige Lösung giebt es bekanntlich[3]) ein Gebiet, in dem bei Abkühlung unter gleichzeitiger Krystallisation der Dampfdruck steigt. In eben diesem Falle möchten sich die Magmen der Tiefengesteine befinden. Zur Eruption kommt es dann, wenn in einer bestimmten Phase der Erstarrung des Gesteines der Dampfdruck den Druck der auf dem Magma lastenden Schichten überwindet. Bekannt ist, dass die vulkanischen Tuffe und Laven Mineralien, wie Glimmer und Hornblende, von sicher intratellurischer Bildung enthalten[4]).

---

[1]) Hierher gehört auch der Schriftgranit. J. H. L. Vogt (Chemikerverein in Christiania, Oktobersitzung 1902) findet denselben von konstanter Zusammensetzung und hält ihn deswegen für ein eutektisches Gemenge. Es kann sich aber nur um einen Krystallisationsendpunkt handeln.

[2]) Über den Unterschied beider siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2², 876.

[3]) Siehe van't Hoff, Vorlesungen über theoret. und physik. Chemie **1**, 34.

[4]) Vgl. hierzu E. Weinschenk, Grundzüge der Gesteinskunde, S. 22. Freiburg 1902.

Gesättigte Gipslösungen als Basis für Leitfähigkeit.

Von

G. A. Hulett.

(Mit 1 Figur im Text.)

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyts findet man durch Vergleichen desselben mit einer Flüssigkeit von bekannter Widerstandsfähigkeit. Die absoluten Widerstandsfähigkeiten von solchen Lösungen die als Norm benutzt werden, sind sehr sorgfältig durch Kohlrausch, Holborn und Diesselhorst[1]) festgestellt worden. Die Herstellung dieser Lösungen nimmt jedoch sehr viel Zeit und Mühe in Anspruch, da die Materialien sehr sorgfältig gereinigt werden müssen, und man auf Volume geaichter Flaschen bedarf, die man selbst aichen muss, da die im Handel vorkommenden Flaschen gewöhnlich auf 1000 g Wasser bei 15° eingerichtet sind. — Der Vorteil einer gesättigten Lösung liegt auf der Hand, denn in dem Falle hat man keine Messflaschen nötig.

Kohlrausch und Holborn (Leitvermögen S. 76) schlagen eine gesättigte Kochsalzlösung vor, die sich sehr gut zum Vergleichen gut leitender Lösungen eignet. Für die meisten Versuche muss man jedoch eine verdünnte Lösung benutzen, um die Kapazität des Leitfähigkeitsgefässes zu bestimmen.

Kohlrauch und Holborn haben ebenfalls eine gesättigte Gipslösung vorgeschlagen, deren Leitfähigkeit sie zwischen 15 und 20° angeben. Ihrer Vorschrift nach muss der Gips zerkleinert und dann mehrere Male gewaschen werden, wobei man jedoch darauf achten muss, dass nicht alle kleinsten Teilchen ausgeschwemmt werden. Mit diesem Materiale wird sodann eine gesättigte Lösung hergestellt. Die Konzentration einer Lösung hängt nun von der Korngrösse ab, mit der sie im Gleichgewichte steht, und bei der Gipslösung ist es mir gelungen, nachzuweisen[2]), dass die Konzentration ungefähr 20% variieren kann, je nach der Korngrösse. Auch stellte es sich heraus, dass eine normal gesättigte Lösung, d. h. eine solche, die im Gleichgewichte mit der ebenen Fläche des festen Körpers steht, wohl definiert ist und leicht

[1]) Wied. Ann. **64**, 440. [2]) Diese Zeitschr. **37**, 385 (1901).

Hosted by Google

reproduziert werden kann, da der Einfluss der Oberflächenspannung auf die Löslichkeit nicht eher nachweisbar ist, bis die kleinsten Korngrössen einen Durchmesser von weniger als zwei Mikron haben.

Die Vorschriften von Kohlrausch und Holborn (l. c.) ergeben ziemlich gleichmässige Resultate. Dass jedoch deren Gipslösungen konzentrierter sind als normal gesättigte, lässt sich aus meiner Abhandlung über die Löslichkeit des Gipses[1]) nachweisen, und es scheint, dass man normal gesättigte Gipslösungen, die eine ganz exakte Leitfähigkeit und Konzentration haben, mit weniger Mühe erhalten kann.

Die schon früher erhaltenen Resultate und diejenigen, die ich für diesen besonderen Zweck bestimmt habe, ergeben zusammen die Grundlage für die Berechnung der Kurve der Leitfähigkeit von normalen Gipslösungen von 10—30°. Die beobachteten Resultate sind die folgenden:

Temp.	Leitfähigkeit der normal gesättigten Lösung
10°	0·001486
14·8	0·001728
18	0·001879
21·48	0·002151
25	0·002208
27·5	0·002328
30	0·002445

Das Resultat bei 25° ist der Durchschnitt mehrerer Bestimmungen, die zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Materialien und Apparaten gemacht wurden. Aus diesen Resultaten wurde, nach der Methode der kleinsten Quadrate, eine solche Kurve berechnet, dass sich das Resultat bei 25% genau wieder ergiebt, während alle die anderen Resultate ihr entsprechendes Gewicht haben.

$$\lambda_t = 0{\cdot}002208 + \beta\,(t - 25) + \gamma\,(t - 25)^2,$$
$$\beta = 0{\cdot}0000456 \quad \gamma = 0{\cdot}0000001626.$$

Die berechneten Leitfähigkeiten von Grad zu Grad sind folgende:

Temp.	Leitfähigkeit der norm. ges. Lösung	Δ
10	0·001487	
		51
11	0·001538	
		50
12	0·001588	
		49
13	0·001637	
		50
14	0·001687	
		49
15	0·001736	
		48
16	0·001774	
		49
17	0·001833	

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 667 (1902).

Temp.	Leitfähigkeit der norm. ges. Lösung	Δ
18	0·001881	48
19	0·001928	47
20	0·001976	48
21	0·002024	48
22	0·002070	46
23	0·002116	46
24	0·002161	45
25	0·002208	47
26	0·002255	47
27	0·002300	45
28	0·002346	46
29	0·002392	46
30	0·002440	48

Der Gips.

Klare Gipskrystalle sind eine sehr reine Substanz. Die hauptsächlichste Verunreinigung ist eine Spur von Chlor. Wenn die gesättigte Gipslösung beim Prüfen mit Silbernitrat keine Andeutung von Chlor zeigt, so ist sie für unsere Zwecke vollkommen brauchbar, wie die Resultate bei 25° an verschiedenen Proben aus verschiedenen Gegenden gezeigt haben.

Die Herstellung einer normal gesättigten Lösung.

Bei der Herstellung einer normal gesättigten Lösung muss man besonders darauf sehen, dass die Gipskrystalle nicht gestört werden, da sie sehr weich und leicht pulverisierbar sind. Die Krystalle spaltet man in dünne Scheiben, bringt diese sodann in eine Erlenmeyerflasche und bedeckt sie, nach vorheriger gründlicher Waschung mit Leitfähigkeitswasser. Die Flasche wird in einen Thermostat eingebracht und das Wasser mittels eines Schultzschen Rührers in Bewegung gehalten (etwa 60 Umdrehungen die Minute). Die Lösung wird in $1^1/_2$ bis 2 Stunden gesättigt werden, je nach der Temperatur und der Geschwindigkeit des Rührens. In gewöhnlichen Fällen sind 3 Stunden unbedingt genügend. Die Flasche mit den Gipsscheiben und dem Rührer kann für diesen besonderen Zweck aufbewahrt werden. Dadurch wird die Herstellung einer genau gesättigten Lösung sehr vereinfacht.

Die obigen Resultate wurden durch direkten Vergleich mit einer $^1/_{50}$-norm. Chlorkaliumlösung erhalten. Diese Chlorkaliumlösung wurde aus sorgfältig umkrystallisiertem und nachher geschmolzenem Chlorkalium und aus Wasser von der Leitfähigkeit $1{\cdot}25 \,.\, 10^{-6}$ hergestellt. Die absolute Leitfähigkeit dieser Lösungen bei verschiedenen Temperaturen

Hosted by Google

ist genau bekannt[1]). Die Temperatur wurde bis auf $^1/_{20}{}^0$ (Reichsanstaltthermometer) kontrolliert.

Während der Arbeit mit den Gipslösungen bot sich eine Gelegenheit, die molekulare Leitfähigkeit der Calciumsulfatlösungen von wachsenden Verdünnungen festzustellen. Die klare Gipsprobe aus Utah zeigte keine Spur von Chlor, selbst wenn $^1/_4$ g in einem kleinen Volum von Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat geprüft wurde. Der Durchschnitt mehrerer analytischen Bestimmungen von Lösungen, die bei 25° normal gesättigt waren, ergab 207·8 mg pro 100 ccm, d. h. 1 g-Molekül in 65·5 Litern und eine Leitfähigkeit von 0·002208. Der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit dieser Lösung zwischen 14 und 28° scheint eine gerade Linie zu sein und vermehrt sich um 0·00004286 per Grad. Diese Lösung wurde bis auf das doppelte Volum verdünnt und letzteres abermals bis auf das doppelte Volum und so fort. Die Leitfähigkeit dieser Lösungen wurde bei 18 und 25° bestimmt. Das Wasser hat bei 18° eine Leitfähigkeit von $1{\cdot}15 . 10^{-6}$ und bei 25° eine solche von $1{\cdot}35 . 10^{-6}$. Dieses wurde, wenn nötig, berücksichtigt.

Zur Kontrolle wurde die Verdünnung bei 4193 Litern direkt von der ursprünglichen Lösung gemacht und nach und nach bis auf 33551 Liter verdünnt. Die erhaltenen Resultate stimmten mit denen, die in den ersten Versuchen erlangt wurden, überein.

Molek. Verdünnung	λ_{18}	μ_{18}	λ_{25}	μ_{25}
65·5	0·001924	126	0·002206	144½
131·1	0·001100	144	0·0012626	165
262·2	0·000620	162½	0·0007146	187
524·4	0·000344	180	0·0003975	208
1048·6	0·0001862	195	0·0002150	225
2096·8	0·0000996	208	0·0001112	241
4193·6	0·0000522	219	0·0000612	253
8387·2	0·0000269	225	0·0000314	263
16775·4	0·0000138	232	0·0000160	268
33550·8	0·0000070	234	0·0000080	270

Die Bestimmung von Lösungen von über 33551 Litern wurde nicht versucht, da die Leitfähigkeit des Calciumsulfats an sich dieselbe Grössenordnung hat wie das Wasser. Die molekulare Leitfähigkeit war jedoch noch nicht konstant, und die Kurve ergab bei 100000 Litern (extrapoliert) eine molekulare Leitfähigkeit von 238, während wir nach den Daten über die unabhängige Wanderung der Ionen[2]) 123 . 3 = 246 bei

[1]) Wied. Ann. **64**, 440 (1898).

[2]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen S. 200.

Hosted by Google

unendlicher Verdünnung erwarten sollten. Die Resultate, die ich erlangte, deuten jedoch darauf hin, dass die molekulare Leitfähigkeit bald konstant werden wird, und dieses stimmt mit den letzten Angaben von A. A. Noyes überein[1]). Dieser giebt für Ionen (SO_4'') 68·3 anstatt 70, und wenn wir für $Ca^{\cdot\cdot}$ einen entsprechend niedrigeren Wert annehmen, so würde die molekulare Leitfähigkeit von Calciumsulfat bei vollständiger Verdünnung etwa 240 sein.

Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate über die Ionenbeweglichkeit des $Ca^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' in Wasserlösungen bei 18°. Die Zahlen stimmen mit den berechneten überein, ausgenommen die bei unendlicher Verdünnung erhaltenen.

Äquiv. Verdünnung	$^1/_2\,Ca^{\cdot\cdot}$	$^1/_2\,SO_4''$
∞	52·0	68·3
10000	50	66
5000	48	65
2000	$45^1/_2$	$62^1/_2$
1000	44	60
500	40	57
200	35	51
100	32	46
50	29	41

An der Hand dieser Tabelle kann man die Konzentration einer Gipslösung nach ihrer Leitfähigkeit berechnen. Jedoch giebt die nachstehende Gleichung, die aus Resultaten betreffend die Leitfähigkeit und Analyse von verschiedenen Lösungen bei 25° erhalten wurde, die Konzentration noch genauer an.

$$\frac{\text{mg . Mol.}}{\text{Liter}} = -0{\cdot}354 + 5211\,\lambda_{25} + 841400\,(\lambda_{25})^2.$$

Die Arrheniussche Zelle.

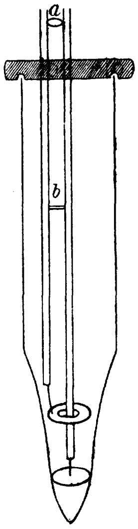
Das Leitfähigkeitsgefäss war das bekannte Arrheniussche Modell. Bei Benutzung desselben muss Vorsicht gebraucht werden, die Elektroden jedesmal in dieselbe Lage in das Gefäss einzubringen, da der Weg des elektrischen Stromes von einer Elektrode zur anderen bekanntlich dieselbe Form wie die elektrisch magnetische Kraftlinie hat, insofern diese nicht durch die Wandungen des Gefässes beeinflusst wird. So hat z. B. eine Drehung der Elektroden eine andere Brückenablesung zur Folge. Es ist daher ratsam, sich durch einen kleinen Strich am Glasgefäss und am Elektrodenhalter zu vergewissern, dass der letztere

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 80 (1901).

Hosted by Google

stets in genau dieselbe Lage kommt. Selbst dann ist noch eine seitliche Verschiebung der Elektroden möglich, die man aber dadurch vermeiden kann, dass man den unteren Teil des Glasgefässes konisch verjüngt, so dass die untere Elektrode überall fest an der Wandung anliegt (siehe Figur).

Die Glasröhren der Elektroden sind durch angeschmolzene Röhrchen bei *a* und *b* verbunden, so dass sie ihre Stellung zu einander nicht verändern können. Der Siegellack, der den Gummideckel und die Röhren zusammenhält, wird sodann über einer Flamme weich gemacht, und nachdem dann die Elektroden in die gewünschte Lage gebracht worden sind, lässt man den Lack wieder hart werden, so dass die Röhren unbeweglich in dem Gummideckel stecken. Auf diese Weise wird es möglich, die Elektroden jedesmal in genau dieselbe Stellung zu bringen und sehr gleichmässige Resultate mit dem Gefässe zu erzielen.



Schlecht leitende Flüssigkeiten, bei denen jede Spur von Unreinlichkeit vermieden werden muss, bringt man am besten mittels einer Pipette ein, die oben mit einer Natronkalkröhre versehen ist. Durch ein einfaches Eingiessen der Flüssigkeit möchten die Resultate häufig ungünstig beeinflusst werden.

Leitfähigkeitswasser.

Das in dieser Arbeit benutzte Wasser wurde in einer Zinnröhre kondensiert, die in den Hals einer grossen Retorte ungefähr 20 cm tief eindringt, in der Weise, dass das Wasser, das sich am Glase kondensiert, durch den Asbestpfropfen abläuft und nur das in der Zinnröhre kondensierte Wasser aufgefangen wird, wie ich es früher beschrieben habe[1]). Eine grosse 8 Liter Retorte wurde mit gewöhnlichem, destilliertem Wasser, dem ungefähr 200 ccm Barytwasser zugegeben wurden, gefüllt, und nachdem $^1/_4$ der Menge abdestilliert war, zeigte das Wasser eine Leitfähigkeit von 1.10^{-6}, und es behielt diese, resp. weniger bei, bis fast alles Wasser abdestilliert war. Es ist ratsam, das Wasser in sorgfältig gereinigten Jenaflaschen zu sammeln und aufzubewahren, auch muss darauf gesehen werden, dass die Luft in der Flasche rein ist. Die Flaschen bedeckt man am besten mit einem Uhrglase und einem darüber

[1]) Diese Zeitschr. 21, 297 (1896).

gestülpten Glasbecher. Auf diese Weise bewahrte ich Wasser von der Leitfähigkeit $0{\cdot}8.10^{-6}$ drei bis vier Wochen lang auf, wobei sich die Leitfähigkeit nur bis auf $1{\cdot}1.10^{-6}$ vergrösserte.

Es steht mir hier eine Kupferretorte von 60 Litern Inhalt mit einer nach oben beschriebenem Prinzip eingerichteten Zinnkondensierröhre zur Verfügung. Diese Retorte ergiebt 40 Liter Wasser von der Leitfähigkeit 10^{-6} und niedriger. Manchmal ist die Leitfähigkeit nur $0{\cdot}6.10^{-6}$, und das Wasser ist augenscheinlich teilweise luftfrei, da das beste Wasser, das Kohlrausch in der Luft destillierte, eine Leitfähigkeit von $0{\cdot}75.10^{-6}$ besitzt.

Zusammenfassung.

Die Abhandlung betrifft:

1. Eine Methode und Vorschrift für die Verwendung von normal gesättigten Gipslösungen als Basis für Leitfähigkeit und eine Tabelle, betreffend die Leitfähigkeit normal gesättigter Gipslösungen von 10—30°.

2. Die molekulare Leitfähigkeit von Calciumsulfatlösungen von zunehmender Verdünnung. Eine Gleichung für die Berechnung der Konzentration von Calciumsulfatlösungen an der Hand der Leitfähigkeit.

3. Einiges über Leitfähigkeitswasser und das Arrheniussche Leitfähigkeitsgefäss.

University of Michigan, June 1902.

Hosted by Google

Über den osmotischen Druck einer Lösung von merklich variabler Dichte.

Von

Max Planck.

Einer freundlichen Anregung des Herrn W. Nernst folgend, beabsichtige ich, in der vorliegenden Notiz die in meinem kürzlich an dieser Stelle erschienenen Aufsatz[1]) enthaltenen Bemerkungen über den osmotischen Druck einer Lösung noch nach einigen Richtungen hin zu erläutern und zu erweitern.

1. Der physikalische Zustand einer im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen tropfbar flüssigen Lösung ist bekanntlich abhängig von drei Variabeln: der Konzentration c, die hier durch das Verhältnis der Gewichtsmenge des Gelösten zur Gewichtsmenge des Lösungsmittels ausgedrückt sein möge, der absoluten Temperatur T und dem Drucke p, wobei unter „Druck" schlechthin immer der hydrostatische, manometrisch wirksame Druck verstanden sein soll. Ist die Lösung nicht isoliert, sondern von dem reinen Lösungsmittel durch eine nur für das letztere permeable Wand getrennt, so hängt die physikalische Beschaffenheit der beiden von diesem System gebildeten Phasen ebenfalls von drei Variabeln ab. Ausser der Konzentration c der Lösung und der Temperatur T kann man nämlich entweder noch den Druck p' im reinen Lösungsmittel beliebig wählen; dann ist auch der Druck p in der angrenzenden Lösung bestimmt. Oder man kann den letzteren Druck p beliebig wählen; dann ist der Druck p' im reinen Lösungsmittel bestimmt. Dass man bei willkürlicher Wahl von p in gewissen Fällen negative Werte von p', also labile Zustände, erhält, ist in thermodynamischer Hinsicht von sekundärer Bedeutung und ändert an den folgenden Betrachtungen nichts Wesentliches.

Definiert man also den „osmotischen Druck" der Lösung einfach als die Differenz der auf beiden Seiten der semipermeablen Membran herrschenden Drucke p und p', so erhellt, dass der osmotische Druck

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 212 (1902).

Hosted by Google

einer Lösung ausser von der Konzentration und der Temperatur im allgemeinen noch von dem Drucke abhängt, unter welchem sich die Lösung befindet. Man kann aber den osmotischen Druck auch unabhängig machen vom äusseren Drucke dadurch, dass man die Definition des osmotischen Druckes auf einen ganz bestimmten Normaldruck bezieht, der durch irgend eine Festsetzung ein für allemal fixiert ist. Als Normaldruck empfiehlt sich praktisch wohl am meisten der Druck des gesättigten Dampfes über dem reinen Lösungsmittel. Somit gelangt man zu zwei wesentlich voneinander abweichenden Definitionen des osmotischen Druckes.

Definition A. Der osmotische Druck P einer tropfbar flüssigen Lösung bei der Konzentration c, der Temperatur T und dem Druck p ist die Differenz der im thermodynamischen Gleichgewicht auf beiden Seiten einer semipermeablen Wand herrschenden Drucke, wenn auf der einen Seite die Lösung von der Konzentration c und der Temperatur T unter dem Drucke p, auf der anderen Seite das reine Lösungsmittel von der Temperatur T unter dem dadurch bedingten Druck p' sich befindet.

Definition B. Der osmotische Druck π einer tropfbar flüssigen Lösung bei der Konzentration c, der Temperatur T und dem Druck p ist die Differenz der im thermodynamischen Gleichgewicht auf beiden Seiten einer semipermeablen Wand herrschenden Drucke, wenn auf der einen Seite die Lösung von der Konzentration c und der Temperatur T, auf der anderen Seite das reine Lösungsmittel von der Temperatur T unter dem Druck p_0 seines gesättigten Dampfes sich befindet.

Der Unterschied dieser beiden Definitionen ist allerdings unter gewöhnlichen Umständen meistens zu vernachlässigen; doch kann, wie sich an einem Zahlenbeispiel weiter unten zeigen wird, die Differenz der den beiden Definitionen entsprechenden Werte P und π für den osmotischen Druck in konzentrierteren Lösungen auch unter gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen absolut genommen erhebliche Werte annehmen. Es kommt hier nämlich nicht, wie man vielleicht auf den ersten Blick vermuten könnte, die Kompressibilität einer Lösung allein ins Spiel, sondern vor allem auch die Volumkontraktion, bezw. -dilatation, welche die Lösung bei weiterer Verdünnung zeigt.

Die Frage nach der Auswahl zwischen beiden Definitionen führt naturgemäss im letzten Grunde auf Zweckmässigkeitsbetrachtungen. Die Definition B ist insofern einfacher, als nach ihr der osmotische Druck einer Lösung nur abhängig ist von Konzentration und Temperatur, nicht aber vom äusseren Druck. Aber diese Einfachheit ist erkauft durch

Hosted by Google

eine Beschränkung, die nicht in der Natur der Sache liegt. Denn wenn der osmotische Druck eine physikalische Eigenschaft der Lösung darstellen soll, die ihr nicht nur bei einem bestimmten äusseren Normaldruck, sondern in jedem beliebigen Zustande zukommt, so erscheint es notwendig, bei der Definition auf keinen anderen als auf denjenigen Zustand der Lösung Bezug zu nehmen, für welchen der Begriff des osmotischen Druckes gelten soll. Überdies enthält die Auswahl gerade des Druckes des gesättigten Dampfes als Normaldruck trotz ihrer besonderen Bequemlichkeit dennoch eine gewisse Willkür. Denn in den Eigenschaften des tropfbar flüssigen Lösungsmittels spielt der Druck des gesättigten Dampfes durchaus keine ausgezeichnete Rolle. Man könnte z. B., rein thermodynamisch betrachtet, statt des gasförmigen Aggregatzustandes mit genau demselben Rechte auch den festen Aggregatzustand zur Fixierung des Normaldruckes heranziehen und bekäme dann eine total abweichende Definition für den osmotischen Druck. Die Definition A scheint mir daher vom thermodynamischen Standpunkte aus den Vorzug zu verdienen. Ihre Überlegenheit zeigt sich unter anderem auch darin, dass man sie unmittelbar auf den gasförmigen Aggregatzustand übertragen kann, und dass in diesem Falle der osmotische Druck einer gasförmigen Lösung ohne weiteres zusammenfällt mit dem Partialdruck des in der Lösung gelösten Gases, während die Definition B für diesen Fall überhaupt versagt.

2. Aus den angeführten Gründen bin ich bei meinen Untersuchungen über den osmotischen Druck[1]) stets von der Definition A ausgegangen, und die von mir ausgesprochenen Sätze beziehen sich alle auf den nach dieser Definition gemessenen osmotischen Druck P. So ist insbesondere auch die in meinem eingangs erwähnten Aufsatz angeführte, unten durch Gleichung (5) ausgedrückte Beziehung zwischen der Dampfspannung und dem osmotischen Druck so zu verstehen, dass der osmotische Druck nach der Definition A gemessen wird. Unter dieser Voraussetzung gilt die Beziehung, wie ich schon früher betonte, vollkommen streng für jede beliebige Kompressibilität und beliebige Konzentration der Lösung.

Nun hatte Herr W. Nernst die Freundlichkeit, mir mündlich mitzuteilen, dass er sich bisher stets der Definition B für den osmotischen Druck bedient hat, und dass infolgedessen auch sein bei einer früheren Gelegenheit[2]) geäusserter, von mir in meinem Aufsatz (S. 213) citierter

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 187 (1890); **41**, 212 (1902). Vorlesungen über Thermodynamik, S. 193 (1897). [2]) W. Nernst, Diese Zeitschr. **36**, 600 (1901).

Hosted by Google

Zweifel, ob eine völlig exakte Behandlung der Frage nach dem Zusammenhang des Dampfdruckes mit dem osmotischen Druck überhaupt existiere, sich auf den nach B definierten osmotischen Druck bezog. Nach dieser Erläuterung erkenne ich jenen Zweifel des Herrn Nernst gern als vollkommen berechtigt an; denn auch mir ist bisher keine im thermodynamischen Sinne vollkommen exakte Formel für die Beziehung des nach B definierten osmotischen Druckes π zur Dampfspannung bekannt geworden.

Damit es aber nicht den Anschein erweckt, als ob die Thermodynamik auch nur die geringste Lücke in dem Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und Dampfspannung übrig lässt, will ich bei dieser Gelegenheit die exakte Formel auch für den nach B definierten osmotischen Druck π herleiten, weniger wegen der praktischen Bedeutung dieser etwas komplizierter gebauten Formel, als deswegen, weil mir hier vor allem daran liegt zu zeigen, dass der osmotische Druck, wie man ihn auch definieren möge, aufs engste mit der Dampfspannung zusammenhängt, und dass daher seine Messung nicht um Haaresbreite tiefer in die Erkenntnis der molekularen Konstitution einer Lösung hineinzuführen geeignet ist als etwa die der Dampfspannung oder der Gefrierpunktserniedrigung.

3. Zunächst soll die Beziehung zwischen den nach beiden Definitionen bestimmten osmotischen Drucken P und π abgeleitet werden. Wenn man in einem thermodynamischen Gleichgewichtssystem, welches aus einer Lösung und dem von ihr durch eine semipermeable Wand getrennten reinen Lösungsmittel besteht, bei konstanter Konzentration c der Lösung und konstanter Temperatur T den Druck p auf der Seite der Lösung ändert, so ist dadurch auch die Änderung des Druckes p' auf der Seite des Lösungsmittels bestimmt, und zwar gilt hierfür folgende Beziehung[1]:

$$v . dp = v' . dp'. \tag{1}$$

Hier bedeutet v die Volumzunahme, welche eine grosse Quantität der Lösung von der Konzentration c zeigt, wenn sie bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p mit 1 g Lösungsmittel verdünnt wird[2]. v' ist die entsprechende Grösse für das reine Lösungsmittel, d. h.

[1]) M. Planck, Thermodynamik, Gleichung (188), wenn darin die Differentiale der Konzentration und der Temperatur gleich Null gesetzt werden.

[2]) Die Grösse v ist identisch mit dem Differentialquotienten $\frac{\partial V}{\partial M_1}$, wo V das Volum der ganzen Lösung, M_1 die Masse des darin enthaltenen Lösungsmittels bedeutet.

Hosted by Google

einfach das Volum von 1 g Lösungsmittel bei der Temperatur T und dem Druck p'.

Zuerst möge sich das reine Lösungsmittel unter dem Druck seines gesättigten Dampfes p_0 befinden. Dann herrsche in der Lösung der Druck p_1: die Differenz dieser Drucke ist der osmotische Druck nach der Definition B:

$$p_1 - p_0 = \pi. \tag{2}$$

Ändert man nun den Druck in der Lösung von p_1 bis p, so ändert sich der Druck im Lösungsmittel von p_0 bis p', und man hat dann als Druckdifferenz den osmotischen Druck nach der Definition A:

$$p - p' = P. \tag{3}$$

Dabei gilt nach Gleichung (1) die Beziehung:

$$\int_{p_1}^{p} v\,dp = \int_{p_0}^{p'} v'\,dp',$$

oder, mit Elimination von p_1 und p':

$$\int_{p_0+\pi}^{p} v\,dp = \int_{p_0}^{p-P} v'\,dp'. \tag{4}$$

Diese Gleichung giebt die gesuchte Beziehung zwischen den osmotischen Drucken P und π. Denn p_0 und p sind als gegeben anzusehen; ebenso ist v als bekannte Funktion von p, und v' als bekannte Funktion von p' anzunehmen.

4. Um gleich eine Anwendung auf einen einfachen Fall zu geben, berechnen wir die Beziehung zwischen P und π für eine merklich inkompressible Flüssigkeit. Dann sind v und v' hinter dem Integralzeichen konstant, und die letzte Gleichung wird:

$$v(p - p_0 - \pi) = v'(p - P - p_0),$$

oder auch, mit Benutzung von (3):

$$P - \pi = \left(\frac{v'}{v} - 1\right) \cdot (p' - p_0).$$

Die Bedingung, dass der Unterschied zwischen P und π verschwindet, kann hiernach auf doppelte Weise erfüllt werden: entweder ist $p' = p_0$, — dies ist nach der Definition von P und π selbstverständlich — oder es ist $v' = v$, d. h. die Lösung zeigt bei weiterer Verdünnung keine Volumkontraktion. Nur unter dieser Bedingung darf man also bei inkompressibeln Flüssigkeiten den Unterschied der beiden Definitionen für den osmotischen Druck vernachlässigen.

Welche Werte die Differenz $P - \pi$ unter gewissen Umständen annehmen kann, zeigt folgendes Beispiel. Für eine 50°/₀ige wässerige

Hosted by Google

Lösung von Ätzkali (50 Gewichtsteile KOH in 100 Gewichtsteilen Lösung), welche durch eine semipermeable Wand an reines unter Atmosphärendruck befindliches Wasser grenzt, ist bei 18°:

$$p' = 760 \text{ mm Quecksilber.}$$

Ferner:

$$p_0 = 16 \;\text{„}$$

$$v = 0{\cdot}927\,[1]),$$

$$v' = 1{\cdot}001.$$

Dies ergiebt aus der letzten Gleichung:

$$P - \pi = 59,$$

d. h. bei der genannten, allerdings hochkonzentrierten Kalilauge ist der nach der Definition A bestimmte osmotische Druck P um 59 mm Quecksilber grösser als der nach der Definition B bestimmte osmotische Druck π. Relativ bedeutendere Werte werden sich ergeben, wenn man als Lösungsmittel flüssige Kohlensäure oder flüssige Luft benutzt.

5. Kehren wir jetzt wieder zum allgemeinen Fall zurück und betrachten den Zusammenhang des osmotischen Druckes mit der Dampfspannung einer beliebigen Lösung eines nichtflüchtigen Stoffes in einem flüchtigen Lösungsmittel. Für zwei Lösungen von der nämlichen Temperatur und den nahezu gleichen Konzentrationen c und $c + dc$ habe ich in meinem eingangs erwähnten Aufsatz (Seite 214) die allgemein gültige Beziehung aufgestellt:

$$s \,.\, dp_c = v \,.\, dP. \qquad (5)$$

Hier bedeutet s die Volumvermehrung, welche im ganzen eintritt, wenn 1 g Lösungsmittel aus einer grossen Quantität der Lösung von der Konzentration c bei konstant gehaltener Temperatur und unter dem konstant gehaltenen Druck p_c ihres gesättigten Dampfes verdampft; dp_c ist die Differenz der Dampfspannungen beider Lösungen, v hat die schon oben angegebene Bedeutung, dP endlich ist die Differenz der osmotischen Drucke beider Lösungen (nach Definition A), und zwar, wie schon in dem citierten Aufsatz hervorgehoben, bezogen auf den Fall, dass im angrenzenden reinen Lösungsmittel jedesmal der nämliche Druck p' herrscht. Die letztere Bedingung ist eingeführt, um die osmotischen Drucke der beiden Lösungen überhaupt vergleichbar zu machen, ebenso wie man z. B. die Siedepunkte der beiden Lösungen auf den nämlichen Druck bezieht[2]).

---

[1]) Berechnet aus den Zahlen der Dichtigkeitstabelle von F. Kohlrausch, Praktische Physik, S. 572 (1901).

[2]) Man könnte jedoch mit gleichem Recht statt des Druckes im angrenzenden reinen Lösungsmittel den Druck p in den beiden Lösungen selber als gleich annehmen und dann die Differenz der osmotischen Drucke P berechnen. Bei dieser

Hosted by Google

Um nun auch den Zusammenhang zwischen $d\pi$ und dp_c zu finden, hat man nur nötig, dP und $d\pi$ durcheinander auszudrücken, und das geschieht am direktesten durch Differentiation der Gleichung (4) nach der Konzentration c. Hierbei ist zu beachten, dass das Integral auf der rechten Gleichungsseite ganz unabhängig von c ist, insbesondere, nach der soeben besprochenen Voraussetzung, auch die obere Grenze $p - P$, welche den Druck p' in dem an eine Lösung grenzenden reinen Lösungsmittel darstellt. Es ist also bei der Differentiation nach c $dp = dP$ zu setzen. Auf der linken Gleichungsseite hängen dagegen nicht allein die Grenzen des Integrals, sondern auch die Funktion unter dem Integralzeichen von c ab. Daher erhält man durch Differentiation nach c, bei Beachtung des eben Gesagten:

$$v \frac{dP}{dc} - v_1 \frac{d\pi}{dc} + \int_{p_0+\pi}^{p} \frac{\partial v}{\partial c}\, dp = 0.$$

v_1 ist der Wert von v für den Druck $p_1 = p_0 + \pi$. Durch Vergleich mit (5) ergiebt sich mithin die gesuchte Beziehung zwischen der Dampfspannung und dem osmotischen Druck π der beiden Lösungen in der Form:

$$s . dp_c = v_1 . d\pi + dc \cdot \int_{p_c}^{p_0+\pi} \frac{\partial v}{\partial c}\, dp.$$

Diese Gleichung tritt also an Stelle der Gleichung (5), wenn man für den osmotischen Druck statt der Definition A die Definition B benutzt.

6. Es versteht sich, dass man genau zu dem nämlichen Resultate gelangt, wenn man durch einen isothermen reversiblen Kreisprozess eine unendlich kleine Menge des Lösungsmittels aus der Lösung von der Konzentration c in die Lösung von der Konzentration $c + dc$ mittels einer semipermeabelen Wand übergeführt und dann mittels Verdampfung zurücktransportiert denkt, wobei die gesamte geleistete Arbeit gleich Null sein muss. Doch wird diese Berechnungsmethode durch die Berücksichtigung der Abhängigkeit des Volums der Lösungen von Konzentration und Druck ein wenig verwickelt, da verschiedene Glieder, welche in die Rechnung eingeführt werden müssen, sich am Schluss wieder gegenseitig fortheben.

Schliesslich ist wohl kaum nötig noch hinzuzufügen, dass die Gültigkeit aller vorstehend ausgesprochenen Sätze über die Dissociationstheorie und überhaupt über jede molekulare Theorie der Lösungen hinausreicht.

Annahme ändert sich die Gleichung (5) nur insofern, als an Stelle der Grösse v die Grösse v', das Volum von 1 g reinem Lösungsmittel, tritt.

Berlin, November 1902.

Über die Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit von der Temperatur unter 0°[1].

Von

Jakob Kunz.

(Mit 1 Figur im Text.)

Die Änderung des Leitvermögens der elektrolytischen Leiter durch die Temperatur hat ihren Grund in den Änderungen, welche der Dissociationsgrad und die Reibung der Ionen durch die Temperatur erfahren. Während bei mittleren und höheren Wärmegraden die Temperaturkoëffizienten bestimmt sind, fehlen bis dahin systematische Messungen dieser Grösse bei niederen Temperaturen. Ihre Kenntnis gewann wesentlich an Interesse durch einen Schluss, den Kohlrausch in einer neueren Abhandlung[2]: „Über den Temperatureinfluss auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, insbesondere auf die Beweglichkeit der einzelnen Ionen im Wasser" aus den Beobachtungen Déguisnes[3]) zog. Kohlrausch fand, dass man diese Beobachtungen (für alle Salze) durch einen Ausdruck darstellen kann, in welchem der Koëffizient des quadratischen Gliedes eine Funktion des linearen Gliedes ist. Dieser Ausdruck deutet, allerdings durch eine etwas weitgehende Extrapolation, auf das Verschwinden der Leitfähigkeit sämtlicher verdünnter Elektrolyte bei — 39° hin. Kohlrausch vermutete daher, dass die Hauptursache der thermischen Veränderung der Leitfähigkeit im Lösungsmittel liege, dessen Reibung mit den Ionen bei — 39° als äusserst gross anzusehen wäre. Und in der That schliesst sich auch der Temperaturkoëffizient der mechanischen Reibung des Wassers der unter sich wenig verschiedenen Zahlengruppe der Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit der verschiedenen Lösungen an.

Eine längere Reihe von Versuchen, die angestellt wurden, um die

---

[1]) Auszug aus einer Inaugural-Dissertation Zürich 1902.

[2]) Sitzungsber. der preuss. Akad. d. Wiss. zu Berlin 42 (1901).

[3]) Dissertation Strassburg 1895.

Hosted by Google

Leitfähigkeit unterkühlter verdünnter Lösungen zu messen, scheiterten an dem Eintreten des Gefrierens bei —12 bis 15°, selbst bei grösster Ruhe der Umgebung und nach so kurzer Zeit, dass die Messung nicht ausgeführt werden konnte. Ich war daher gezwungen, die Untersuchung zu beschränken auf Lösungen von höherer Konzentration, welche bis zu relativ tiefen Temperaturen flüssig blieben. So habe ich mit Schwefelsäurelösungen Temperaturen bis unter —70° erreichen können.

Zur Bestimmung des Leitvermögens wurde die Wheatstonesche Brückenmethode unter Benutzung von Wechselstrom und Telephon (Methode von Kohlrausch) verwendet. Die Messbrücke, nach Angaben des Herrn Prof. Dr. Pernet sel. gebaut[1]), war sorgfältig nach dem Verfahren von Neumann-Thiesen kalibriert. Als Vergleichswiderstände wurden Präzisionswiderstände verwendet, die von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft waren; sie wurden bei jeder Messung so gewählt, dass der zu messende dem normalen Widerstand nahezu gleich wurde. Die Temperaturen bis —35° wurden mit einem wohl kalibrierten Thermometer aus der Sammlung der Pernetschen Normalthermometer gemessen; die tieferen Wärmegrade wurden mit einem geaichten Thermoelement aus Eisenkonstantan bestimmt. Kältemischungen aus Eis und Kochsalz, Eis und Calciumchlorid, Äther und fester Kohlensäure dienten zur Erzeugung und Konstanterhaltung der niedrigen Temperaturen. Die drei prinzipiellen Fehlerquellen der Methode, die Selbstinduktion, die Kapazität und die Polarisation wurden nach bekannten Verfahren unschädlich gemacht.

War der Widerstand bei einer bestimmten Temperatur konstant geworden, so wurde die elektrische Messung ausgeführt durch Bestimmung der drei Punkte auf der Messbrücke, für welche Tonlosigkeit oder das Minimum der Tonstärke im Telephon auftrat. Jeder einzelne Punkt für sich wurde dreimal bestimmt, alsdann in umgekehrter Reihenfolge die Beobachtungen wiederholt, so dass sechs Lesungen den Ort jedes Punktes bezeichneten. Darauf wurden die Widerstände, der zu messende und der normale in ihrer Lage vertauscht, durch Vertauschung der Zuleitungsdrähte und die beschriebene Beobachtungsreihe wiederholt. Als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Lösungen dienten chemisch reine Schwefelsäure, Calciumchlorid und Ätznatron, deren Reinheit sorgfältig nachgeprüft wurde.

Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle, in welcher K die Leitfähigkeit in cm-g-sek. bedeutet, zusammengestellt.

---

[1]) Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles 1901.

Hosted by Google

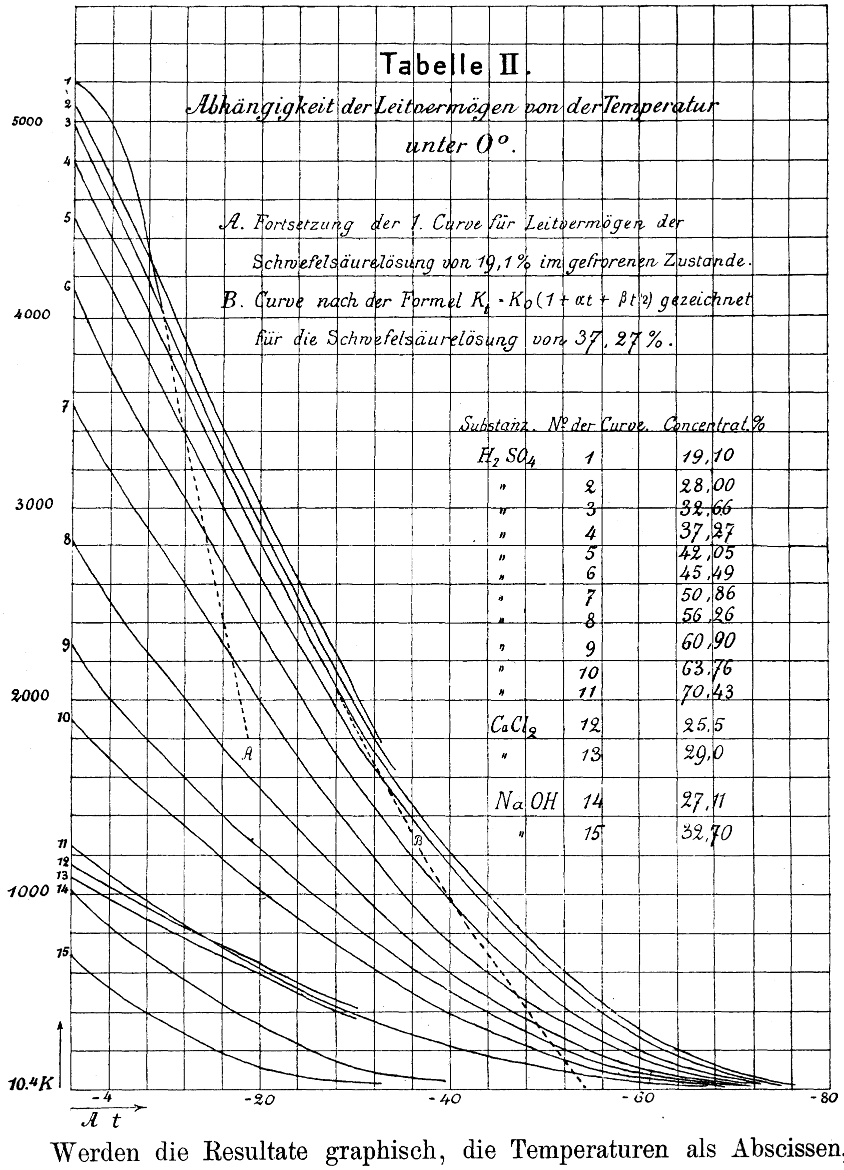
Tabelle 1.

Konzentration	Temperatur	$10^4 . K$
Schwefelsäurelösungen.		
19·1%	0	5188·67
	— 5·72°	4776·00
	— 10·70	3699·69
	— 15·12	2657·59[1]
	— 18·37	1942·54[1]
28·0	0	5138·15
	— 8·08	4304·50
	— 16·36	3350·74
	— 19·83	3038·50
	— 28·72	2204·38
	— 32·33	1834·89
32·66	0	4997·15
	— 9·41	3977·32
	— 14·25	3420·05
	— 19·79	3013·4
	— 34·08	1679·0
	— 44·55	659·58
37·27	0	4805·95
	— 7·62	4006·87
	— 15·53	3175·93
	— 19·83	2820·33
	— 28·69	1969·66
	— 54·23	518·31
	— 66·80	100·94
42·05	0	4472·95
	— 10·90	3352·52
	— 20·53	2610·59
	— 28·35	2035·49
	— 59·55	279·74
	— 74·34	47·256
45·49	0	4165·84
	— 10·79	3123·44
	— 20·63	2307·08
	— 31·98	1466·09
	— 58·76	206·45
	— 68·96	44·202
50·86	0	3571·35
	— 10·48	2700·74
	— 20·56	1936·31
	— 28·55	1402·39
	— 49·10	392·80
	— 66·08	45·71
56·26%	0	2842·83
	— 9·91°	2145·34
	— 20·28	1528·69
	— 25·47	1271·29
	— 32·40	927·27
	— 51·85	179·94
60·90	0	2320·69
	— 10·49	1708·72
	— 20·27	1236·55
	— 33·37	718·66
	— 51·91	193·93
	— 69·88	13·12
63·76	0	1929·19
	— 10·16	1431·59
	— 20·17	1020·67
	— 28·55	718·61
	— 56·06	58·66
	— 65·87	6·56
70·43	0	1257·64
	— 9·89	909·34
	— 20·02	629·15
	— 30·66	374·09
Calciumchloridlösungen.		
29·0	0	1102·84
	— 11·87	771·19
	— 20·81	596·56
	— 30·36	368·58
25·52	0	1159·65
	— 11·56	834·08
	— 20·69	638·92
	— 28·32	453·49
Natriumhydroxydlösungen.		
27·11	0	1030·65
	— 10·09	630·94
	— 20·16	341·78
	— 30·19	107·41
32·70	0	682·40
	— 10·96	327·81
	— 20·25	109·69

Was die Übereinstimmung des Leitvermögens der Schwefelsäurelösungen bei 0° mit den Resultaten anderer Beobachter anbelangt, so läuft die Kurve, die den Zusammenhang zwischen Leitvermögen und

[1]) Bei diesen Messungen war die Lösung gefroren.

Konzentration wiedergiebt, in grosser Nähe parallel der von Bouty gefundenen Kurve und fällt in einem bestimmten Intervalle zusammen mit den von Henrichsen ermittelten Werten.



Werden die Resultate graphisch, die Temperaturen als Abscissen, die Leitvermögen als Ordinaten aufgetragen, so zeigen die Kurven folgende Eigentümlichkeiten: Anstatt in demselben Punkte der Abscissenaxe zusammenzulaufen, lassen sich die Leitvermögen bis zu den tiefsten

hier erreichten Temperaturen verfolgen; sie nähern sich mit sinkender Temperatur immer langsamer der Abscissenaxe, die sie wahrscheinlich erst beim absoluten Nullpunkt erreichen würden, wenn nicht vorher die Krystallisation dem flüssigen Zustande ein Ende machte.

Die Kurve der geringsten Konzentration der Schwefelsäurelösungen ist nach der Abscissenaxe konkav gewölbt, die zwei folgenden verlaufen beinahe geradlinig, und die übrigen, ebenso wie die Kurven der Calciumchlorid- und Natriumhydroxydlösungen erscheinen nach der Abscissenaxe konvex gewölbt. Hierin stimmen die Kurven mit ihren früher gefundenen Fortsetzungen über 0° überein.

Die in Betracht kommenden analytischen Ausdrücke geben den Verlauf der Kurven nur innerhalb eines begrenzten Intervalles wieder. Schon der erste Anblick lehrt, dass die für die Temperaturen über 0° in einem weiten Bereiche mit grosser Annäherung gültige empirische Formel $K_t = K_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$ nicht im stande ist, die ermittelten Kurven im ganzen Gebiete darzustellen. Unter $-34°$ nehmen die Leitvermögen langsamer ab als die nach der Formel zu berechnenden.

Werden in dem angegebenen Ausdrucke die Koëffizienten α und β nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, so nimmt, abgesehen von kleinen Schwankungen, mit zunehmender Konzentration α und zugleich β zu, eine Thatsache, welche an die von Kohlrausch gemachte Bemerkung erinnert, dass bei verdünnten Elektrolyten mit zunehmendem α auch β wächst. Ähnlich wie oberhalb 0° ist auch unter 0° bei der Konzentration von etwa 20 % Schwefelsäure der zweite Koëffizient negativ, wird mit wachsender Konzentration sehr klein, um nachher immer grössere positive Werte anzunehmen.

Schwefelsäurelösungen.

Konzentration	α	β	Lösung von	Konzentration	α	β
19·10	0·01081	— 0·0005403	$CaCl_2$	25·52	0·02486	+ 0·0001245
28·00	0·02188	+ 0·00006706	$CaCl_2$	29·00	0·03627	+ 0·000518
32·66	0·02026	+ 0·000009119	$NaOH$	27·11	0·04160	0·000398
37·27	0·02250	+ 0·00006906	$NaOH$	32·70	0·05443	0·0006402
42·05	0·02035	+ 0·0001906				
45·49	0·02446	+ 0·0001319				
50·86	0·02457	+ 0·0001148				
56·26	0·02613	+ 0·0001667				
60·90	0·02689	+ 0·0001863				
63·76	0·02755	+ 0·0001981				
70·43	0·02963	+ 0·0002208				

Aus den Beobachtungen der Leitfähigkeit der untersuchten Lösungen geht hervor, dass eine weitgehende Extrapolation des Leitvermögens bei niedrigen Temperaturen aus dem empirisch gesetzmässigen Verlauf

Hosted by Google

über 0° unstatthaft ist. Während von 0° bis — 35° etwa das Leitvermögen in Funktion von der Temperatur sich durch einen quadratischen Ausdruck von derselben Form wie für höhere Wärmegrade darstellen lässt, weichen in tieferen Regionen die in derselben Weise berechneten Werte sehr beträchtlich von den beobachteten ab, in dem Sinne, dass die letzteren Leitvermögen mit sinkender Temperatur langsamer abnehmen als die berechneten. Die beobachteten Kurven erwecken den Eindruck, als würde das Leitvermögen in den tiefsten Temperaturen ganz allmählich, vielleicht erst beim absoluten Nullpunkt erlöschen, wenn es nicht schon sehr bald infolge des Gefrierens der Lösungen eine wesentliche Änderung erführe. Während also bei den metallischen Leitern der Widerstand in den tiefsten Temperaturen verschwindet, deuten die ausgeführten Messungen darauf hin, dass unter denselben Bedingungen bei den elektrolytischen Leitern die Leitfähigkeit erlischt. Ausserdem kann man sich des Eindruckes nicht erwehren, dass die Ähnlichkeit des Verhaltens der verschiedenen Elektrolyte bei den tiefen Temperaturen der Auffassung Kohlrauschs günstig ist, nach welcher die Hauptursache der Temperaturvariation in der wechselnden Viskosität des Lösungsmittels den Ionen gegenüber zu suchen wäre.

Zum Schlusse erfülle ich die angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Pernet sel. und Herrn Prof. Dr. P. Weiss für die geleistete Hilfe aufrichtigen Dank zu sagen.

Hosted by Google

Über die Maxima und Minima der Spaltungskurven wasserhaltiger Mischkrystalle.

Zur Abhandlung:

Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle[1]).

Von

R. Hollmann.

(Mit 2 Figuren im Text.)

In einer früheren Abhandlung über die Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle[1]) habe ich für den Fall eines Maximums, resp. Minimums der Spaltungskurve folgendes Konzentrationsverhältnis als Typus 2 b, resp. 3 b[2]) hingestellt: das Mischungsverhältnis ist in beiden koëxistenten festen Phasen dasselbe, während es in der Lösung hiervon abweicht. Ich habe mich später davon überzeugt, dass dieser Fall nicht eintreten kann. Vielmehr muss bei gleichem Konzentrationsverhältnis in den Mischkrystallen dieses auch in der gemeinsamen Lösung notwendig dasselbe sein.

Die Richtigkeit dieses Satzes kann an folgendem Beispiel erwiesen werden. Ein g-Molekül Mischkrystalle des wasserreicheren Hydrates n deren Konzentration dem Maximum der Spaltungskurve entspricht, möge sich bei ihrer Spaltungstemperatur befinden. Durch isotherme Verdampfung werden denselben z. B. $\frac{n-m}{2}$ g-Moleküle H_2O entzogen, wodurch $^1/_2$ g-Molekül der Mischkrystalle des wasserärmeren Hydrates m entsteht, deren Konzentrationsverhältnis demjenigen des anderen Hydrates gleich ist. Durch Kondensation des Dampfes und Zusammenbringen des entstandenen Wassers mit den Mischkrystallen wird eine gewisse Menge einer gesättigten Lösung gebildet, in welcher das Verhältnis der wasserfreien Salze nach der früheren Annahme ein anderes sein soll, als in den Mischkrystallen. Dadurch wird aber das ursprüng-

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 561 (1902).

[2]) Seite 569.

Hosted by Google

liche Konzentrationsverhältnis derselben geändert und infolgedessen ein solches System entstehen, welches nur bei einer niedrigeren Temperatur als der angenommenen maximalen stabil sein kann. Mit anderen Worten müsste die Spaltungstemperatur während der Spaltung sinken. Man kann sich nun leicht davon überzeugen, dass dieses nur dann möglich ist, wenn die Spaltung unter Freiwerden von Wärme vor sich geht. Da bis jetzt noch kein derartiger Fall bekannt ist, welcher dem zweiten Siedepunkt von Roozeboom[1]) analog wäre, muss die Möglichkeit des vorhin erwähnten Typus 2b, resp. 3b in Abrede gestellt werden. In einem Maximum oder Minimum muss daher das Mischungsverhältnis in der Lösung dasselbe sein, wie in den Krystallen, wenn diese unter sich gleich zusammengesetzt sind.

Dagegen ist eine verschiedene Konzentration der im Maximum koëxistierenden Phasen wohl denkbar, wenn die Verschiedenheit sich auf alle drei Phasen gleichzeitig erstreckt. Die einzige Bedingung ist die, dass die Mischkrystalle des bei der Spaltung entstehenden Hydrates weniger von demjenigen Salz enthalten, welches wiederum in der Lösung im Vergleich zu den Mischkrystallen des ursprünglichen Hydrates im Überschuss vorhanden ist. Dann kann das Verhältnis der Einzelsalze im höheren Hydrat während der Spaltung unverändert bleiben, und die Spaltungstemperatur somit konstant sein. In nebenstehender Fig. 1[2]) ist dieser Fall wiedergegeben. Auf der Axe AB wird das Verhältnis der Salzkomponenten in y g-Molekülen vom Salz B und $1-y$ g-Molekülen A abgemessen, während auf der Axe AK diejenige Wassermenge in g-Molekülen aufgetragen wird, welche 1 g-Molekül der wasserfreien Mischkrystalle enthält. Die Punkte N, M und L geben somit die Zusammensetzung der bei der maximalen Spaltungstemperatur koexistierenden Phasen an, und die Projektionen derselben N', M' und L' auf die y-Axe drücken das Verhältnis der wasserfreien Salze aus. Nach Gibbs[3]) müssen diese drei Punkte in einer Geraden liegen. Diese stellt die Projektion des zu einer geraden Linie zusammengeschrumpften Tangentialdreiecks vor. Bei sinkender Temperatur entstehen aus dieser Geraden je zwei Dreiecke, deren stumpfe Winkel zur Geraden MNL gekehrt sind, wenn bei der Spaltung Wärme aufgenommen wird[4]). Dieser Fall ist an die Stelle des früheren Typus 2b, resp. 3b zu setzen.

[1]) Versl. der Kon. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam. Sitzung vom 28. Dezember 1901.

[2]) Vergl. auch Fig. 3, Seite 566, der citierten Arbeit.

[3]) Thermodynamische Studien. Übersetzung von Ostwald, S. 151.

[4]) Siehe Gibbs, loc. cit. Fig. 8, S. 151.

Hosted by Google

Auch die frühere Ableitung auf S. 566 bezüglich der gegenseitigen Lage der Kurven im yT-Diagramm muss entsprechend abgeändert werden, und erhält dann die dort gegebene Regel folgende Fassung: Die Mischkrystalle des höheren Hydrates sind im Vergleich mit den Spaltungsprodukten — wasserärmerem Hydrat + Lösung — stets reicher an der Komponente, durch deren Zusatz die Spaltungstemperatur erhöht wird. Die abgeänderte Stelle ist gesperrt gedruckt.

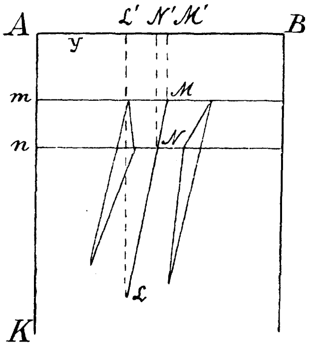


Fig. 1.

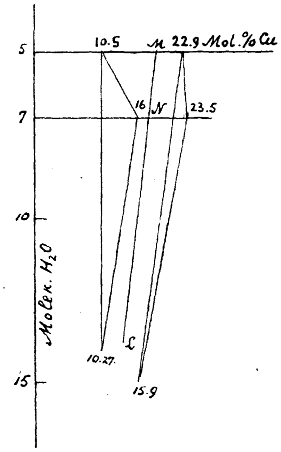


Fig. 2.

Als Beispiel für den Typus 2b, d. h. eines Maximums der Spaltungskurve mit verschiedener Konzentration der im Maximum koexistierenden Phasen, wurde die Kombination *MnCu*-Vitriol genannt (S. 574). Trägt man die von Stortenbeker[1]) für 18° bestimmten Konzentrationen in ein yK-Diagramm ein, so erhält man durch Verbinden der zusammengehörigen Punkte zwei Dreiecke, welche die in Fig. 2 gezeichnete Lage haben. Zwischen beiden muss eine Gerade, etwa MNL liegen, welche die Konzentrationen beim Maximum (+ 20°) zum Ausdruck bringt. Die Differenz zwischen den Konzentrationen der festen Phasen M und N ist so klein, dass sie nur in einem in sehr grossem Massstabe ausgeführten yT-Diagramm deutlich sichtbar ist. Auf eine Wiedergabe desselben muss darum hier verzichtet werden. Das linke Dreieck, dessen Eckpunkte durch den Kupfergehalt der Phasen in Mol. % $CuSO_4$ bezeichnet sind, hat die richtige Lage inne mit einer Ecke zur Geraden. Die früher beanstandete Lage des Punktes 23·5 Mol. % $CuSO_4 . 7\,H_2O$ im rechten Dreieck muss auch jetzt noch,

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 111 (1900).

wenngleich aus einem anderen Grunde wie früher, als unwahrscheinlich bezeichnet werden, da ja die stumpfe Ecke des Dreiecks nur dann von der Geraden abgewandt sein kann, wenn die Spaltung unter Wärmeabgabe erfolgt (vgl. Gibbs, S. 152 Fig. 9).

Das früher S. 576 Punkt 3 über das Vorkommen von Lücken Gesagte behält trotz der abgeänderten Regel (S. 599) als Erfahrungssatz Gültigkeit, da bis jetzt thatsächlich noch kein einziger Fall bekannt ist, wo ein gegenseitiges Überdecken der isothermen Mischungsreihen verschiedener Hydratstufen bei isodimorphen Salzpaaren mit Sicherheit beobachtet worden wäre, wenn auch die Lücken in einzelnen Fällen sehr klein sind und in vielen Fällen kleiner, als man früher annahm.

Dorpat, November 1902.

Hosted by Google

Eine periodische Kontaktkatalyse.

Von

G. Bredig und **J. Weinmayr**[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

Einleituug.

Beschreibungen einfacher periodischer Erscheinungen sind in der chemischen Litteratur ziemlich selten, verdienen aber doch einige Beachtung, vielleicht auch vom Standpunkte der Frage aus, wie bei biologischen Vorgängen deren Periodizität aus chemischen und physikalischen Thatsachen abzuleiten wäre[2]). Die neuerlichen eleganten Versuche Ostwalds über periodische Erscheinungen bei der Auflösung des nach dem Goldschmidtschen aluminothermischen Verfahren dargestellten Chroms haben im Anschluss an Hittorfs[3]) berühmte Entdeckung der passiven und aktiven Zustände dieses Metalles nicht nur das Interesse an älteren, beim Eisen gemachten elektrochemischen Beobachtungen dieser Art von Fechner, Herschel, Schönbein, Faraday, Joule[4]) u. a. neu belebt, sondern auch eine Fülle neuer und zum Teil noch recht rätselhafter Thatsachen zu Tage gefördert.

Der Hauptinhalt der Ostwaldschen Beobachtungen ist folgender:

1. Im Gegensatze zur gewöhnlichen, stetigen Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen in Säuren ist die Geschwindigkeit der Auflösung mancher Sorten nicht ganz reinen Chrommetalls unter gewissen Umständen eine periodisch wechselnde[5]).

2. Mit den Perioden der chemischen Aktivitätsänderung des Chroms

---

[1]) Aus den Verhandlungen des naturhistor.-mediz. Vereins zu Heidelberg. N. F. VII.

[2]) Vergl. G. Quincke, Wied. Ann. **35**, 614 (1888). — J. Bernstein, Pflüg. Archiv f. Physiologie **80**, 628 (1900). — Naturwiss. Rundschau **15**, 434 (1900); **16**, 413. 429. 441 (1901). — Ostwald, Vorlesungen über Naturphilosophie. Leipzig, 1902, S. 274, 315, 362.

[3]) Diese Zeitschr. **25**, 729 (1898); **30**, 481 (1899); **34**, 385 (1900). — Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 482 (1898); **6**, 6 (1899); **7**, 168 (1900).

[4]) Über die ältere Litteratur vgl. Ostwald, Elektrochemie, S. 699. Leipzig, 1896. — Kgl. sächs. Akad. d. Wiss. **26**[2] (1900). — Diese Zeitschr. **35**, 204 (1900). — Dammer, Anorg. Chem. **3**, 293; **4**, 750. — Kahlbaum und Schaer, C. F. Schönbein I. 108. Leipzig 1899.

[5]) Ostwald, loc. cit. und königl. sächs. Akad. d. Wiss. **25**[4] (1899). — Diese Zeitschr. **35**, 33 (1900).

Hosted by Google

koinzidieren gleichzeitige erhebliche periodische Schwankungen der elektromotorischen Kraft des Metalles[1]).

3. Die Form und Existenz der Schwingungen ist äusserst empfindlich gegen Spuren gewisser Zusätze.

Die älteren Beobachtungen über periodische Erscheinungen bei der Elektrolyse sind neuerdings von verschiedener Seite[2]) noch vermehrt worden. Wie man aber aus den Diskussionen ersieht, kann die Frage nach der Entstehung dieser Schwingungen durchaus noch nicht als gelöst angesehen werden.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Quecksilber bei dem Zerfall in Wasser und Sauerstoff[3]) sind wir nun auf eine geradezu typische periodische Erscheinung gestossen. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass die katalytische Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds an Quecksilberoberflächen unter bestimmten und bisher stets reproduzierbaren Umständen eine periodische ist.

Chemische Periodizität.

Der erste Versuch, der uns zur Auffindung der Periodizität leitete. war folgender:

Eine $1^0/_{00}$ H_2O_2-Lösung wurde der katalytischen Kontaktwirkung einer kreisförmigen Quecksilberoberfläche von 7·7 cm Durchmesser bei 25⁰ ausgesetzt. Dabei ergaben sich nebenstehende Zersetzungsgeschwindigkeiten.

Sowohl aus der letzten Reihe der nebenstehenden Tabelle, wie aus den Kurven Fig. 1—3 sieht man deutlich das abwechselnde Steigen und Sinken der Reaktionsgeschwindigkeit während des Versuches. Bei weiterer systematischer Prüfung stellte sich nun heraus, dass diese Pulsation der Geschwindigkeiten in obigen Versuchen nicht auf zufälligen Versuchsfehlern beruhte, sondern dass die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds durch Quecksilber vielmehr unter bestimmten und bisher von uns stets leicht wieder erhaltenen Bedingungen in der That einen besonders deutlichen Fall von periodischer Reaktionsgeschwindigkeit liefert, der sich in folgender Form sehr schön zu Demonstrationszwecken eignet:

[1]) Ostwald, loc. cit. — E Brauer, Diese Zeitschr. **38**, 441 (1901).

[2]) Koelichen, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 628 (1901). — Coehn, ebenda **7**, 633; **8**, 592. — Liebenow, ebenda **7**, 634. — Haber, ebenda **7**, 634. — Küster, ebenda **8**, 496, 499. — Cohen, ebenda **8**, 499. — Förster, ebenda **8**, 500.

[3]) Als Fortsetzung der Versuche von Bredig und Ikeda, Diese Zeitschr. **37**, 65 (1901). — Bredig und Reinders, Diese Zeitschr. **37**, 340 (1901). — Bredig, Anorgan. Fermente, S. 72. Leipzig 1901.

	Minuten	Noch vorhandene H_2O_2-Konzentration in ccm Permanganat	Geschwindigkeit = Umsatz pro 10 Minuten
1. Versuch:	0	10·79	—
	10	10·55	0·24
	20	10·00	0·55
	30	9·67	0·33
	40	8·83	0·84
	50	8·65	0·18
	60	7·60	1·05
	70	7·43	0·17
	80	6·60	0·83
2. Versuch:	0	14·25	—
	10	13·30	0·95
	20	10·00	3·30
	30	9·21	0·79
	40	7·03	2·18
	50	6·65	0·38
	60	5·61	1·04
	70	4·63	0·98
	80	3·55	1·08
	90	2·65	0·90
3. Versuch:	0	12·00	—
	10	11·51	0·49
	20	10·50	1·01
	30	10·45	0·05
	40	8·80	1·65
	50	7·30	1·50
	60	6·50	0·80
	70	5·10	1·40
	80	4·30	0·80
	90	3·30	1·00
	100	2·45	0·85
	110	1·40	1·05

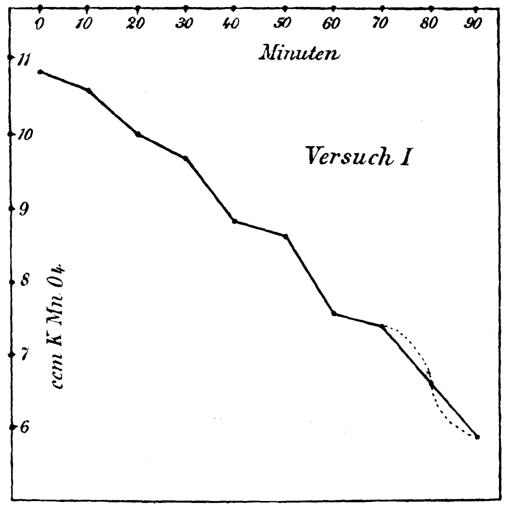


Fig. 1.

Hosted by Google

Bringt man nämlich in ein gut gereinigtes, trocknes Reagensglas von 1·3—2 cm Durchmesser einige ccm reinen Quecksilbers, und schichtet man darüber ca. 10 ccm einer wässerigen 10—11 $^0/_0$igen Lösung von reinstem Wasserstoffsuperoxyd, so bedeckt sich das Quecksilber bei Zimmertemperatur bald mit einem glänzenden, goldbronzefarbigen, spiegelnden Häutchen, und allmählich beginnt die Katalyse des H_2O_2 unter Entwickelung von Sauerstoffgas. Zuweilen schon nach fünf Minuten, oft aber erst nach 25—40 Minuten bemerkt man, wie die bis dahin lebhafte Gasentwickelung plötzlich an der Quecksilberoberfläche aussetzt, wobei aus dem verschwindenden Gasblasennebel in der Flüssigkeit der bronzefarbige Spiegel auf dem Metall wie ein „Silberblick" sichtbar wird. Nach einer Pause von einer oder mehreren Sekunden setzt nun die Katalyse, anscheinend von den Rändern aus beginnend, wieder lebhaft ein, macht nach kürzerem oder längerem Gange wieder dieselbe Pause unter Hervorblinken des gelben Spiegels, und so geht die schöne und überraschende Erscheinung in oft recht regelmässigen Intervallen eine halbe oder ganze Stunde lang rhythmisch fort, bis diese rhythmischen Unterbrechungen der Katalyse ausbleiben, und die Reaktion stetig zu Ende geht, zuweilen auch

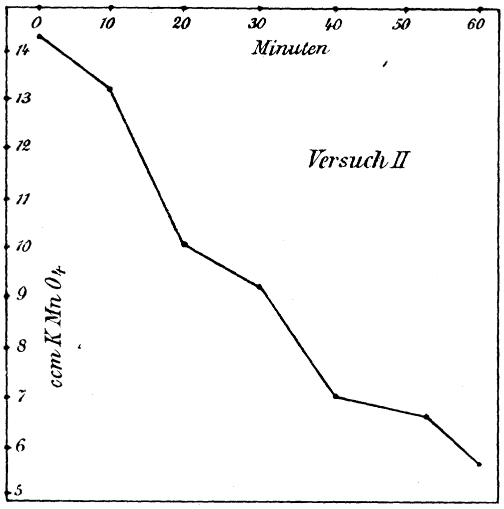


Fig. 2.

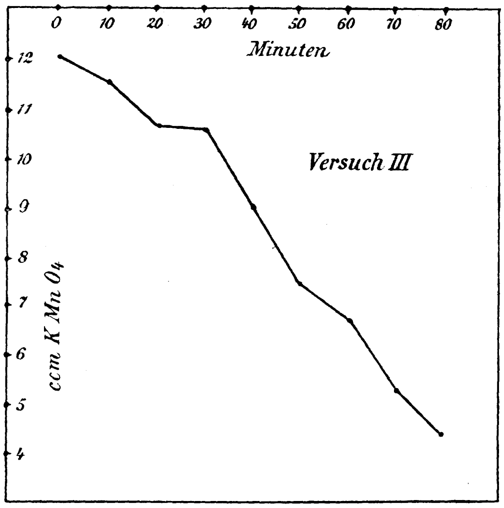


Fig. 3.

Hosted by Google

sehr stürmisch wird. Zum Schlusse ist das Quecksilber meistens mit einem dunkelgrauen Niederschlage (wohl von Hg_2O) bedeckt.

Die Zahl dieser „chemischen Schwingungen" pro Minute ist zwar in verschiedenen Versuchen verschieden und scheint von einer ganzen Anzahl von Bestimmungsstücken abzuhängen, doch ist sie bei mehreren gleichzeitigen Versuchen unter gleichen Umständen häufig annähernd gleich und liegt bei der soeben beschriebenen Versuchsanordnung in der Gegend von 1—20 Schwingungen in der Minute. So waren in zwei Parallelversuchen die Schwingungszahlen pro Minute:

in der	1.	3.	5.	7.	9.	11.	13.	15.	17ten Minute
in Versuch A:	9	9	10	11	11	12	14	14	15
in Versuch B:	9	10	10	10	10	11	11	12	12.

Oft bleibt die Schwingungszahl längere Zeit bei demselben Versuche annähernd konstant. Es soll versucht werden, diese Konstanz durch Konstanthalten der Bedingungen (Temperatur, H_2O_2-Konzentration etc.) noch zu verbessern. Temperaturerhöhung vergrössert die Schwingungszahl gerade wie bei Ostwalds Chromversuchen sehr stark. Wir konnten auch gerade so, wie es Ostwald bei seinen Chromversuchen zuerst gethan hat, auch hier die oscillierende Entwickelungsgeschwindigkeit des Sauerstoffgases an den Zuckungen eines kleinen Manometers verfolgen, als wir das Gas durch eine passende Kapillare unter Druck entweichen liessen. Genauere Messungen nach Ostwalds Muster mit dem Sphygmographen sollen später folgen.

Sehr auffallend ist die grosse Empfindlichkeit der Erscheinung gegen Zusätze mancher fremder Stoffe. So löschen schon sehr geringe Zusätze von Säuren und Alkalien, Natriumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorat, Natriumkarbonat, Chlorkalium und Bromkalium die Schwingungen völlig aus, indem Säuren, Chloride und Bromide die Katalyse meist lähmen, die anderen genannten Stoffe aber dieselbe stürmisch erregen, wobei sich zuweilen an Stelle des bronzeglänzenden Spiegels eine dickere Schicht einer Quecksilberverbindung bildet. Dagegen zerstörte ein geringer Alkoholzusatz die Schwingungen nicht, veränderte aber ihre Form. Gewöhnlicher Äthyläther oder Olivenöl brachten die Schwingungen zum Erlöschen, was wohl mit ihren bekannten, die Quecksilberoberfläche „verschmierenden" Eigenschaften zusammenhängt. Erwähnt sei, dass KOH und KCl gewissermassen „Antagonisten" sind, indem eine durch KCl gelähmte Quecksilberkatalyse des H_2O_2 durch Alkalizusatz neu belebt werden kann, wobei zuweilen wieder eigentümliche ruckweise Schwingungen beobachtet wurden.

Besonders wertvoll dürfte die Thatsache sein, dass uns die Ver-

Hosted by Google

suche bisher mit allen verschiedenen Quecksilberproben und H_2O_2-Lösungen gelangen, die wir verschiedenen Vorratsflaschen zu verschiedenen Zeiten entnahmen. Auch machte es hierfür keinen Unterschied, ob wir das Quecksilber mit $HgNO_3$ und HNO_3 oder durch Vakuumdestillation gereinigt hatten. Wesentlich ist allerdings nach dem eben über die Zusätze Gesagten die Anwendung eines sehr reinen und elektrolytfreien Wasserstoffsuperoxyds, wie es die Firma Merck in Darmstadt in vorzüglichster Qualität von 30 % in den Handel bringt. Bei Gelegenheit sollen natürlich auch Präparate anderer Herkunft untersucht werden. Besonderer Wert zum Gelingen des Versuches ist auf Reinheit des Gefässes zu legen.

Elektrische Periodizität.

Da alle geprüften fremden elektrolytischen Zusätze die chemischen Schwingungen auslöschten, schien eine Messung des elektrischen Potentials des Quecksilbers während der Schwingung nach dem Beispiel der Ostwald-Brauerschen Versuche mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Gleichwohl ist es uns gelungen, durch einen einfachen Kunstgriff zum Ziele zu gelangen. Da auch das reine H_2O_2, wie Calvert[1]) gezeigt hat, eine Säure und daher selbst ein merklicher Elektrolyt ist, so konnte man zunächst an der schwingenden H_2O_2 | Hg-Elektrode auf einen fremden Zusatz verzichten. Um zu verhindern, dass aus dem Heber, welcher die schwingende H_2O_2 | Hg-Elektrode mit einer konstanten Kalomelelektrode leitend verband, fremder Elektrolyt in schädlichen Mengen an die H_2O_2 | Hg-Elektrode herandiffundierte, wurde dieser Heber mit einer 3 %igen Gelatinegallerte, welche $^1/_{10}$-norm. KNO_3 enthielt, gefüllt und das Ende des Hebers, welches später in die Flüssigkeit der H_2O_2 | Hg-Elektrode tauchen sollte, etwa eine Stunde lang in destilliertem Wasser ausgewässert. Hierdurch wurde dieses Heberende von KNO_3 so weit befreit, dass es während der Messungszeit keine für die Schwingungen schädlichen Mengen von KNO_3 mehr an die H_2O_2-Lösung abgeben konnte, andererseits aber blieb in den übrigen Teilen des Hebers noch genug Elektrolyt zurück, um die Leitung zu vermitteln. So gelang es in der That, aus einer normal-KCl | Kalomelelektrode und einer Quecksilberelektrode mit 10 % H_2O_2 ein Element aufzubauen, das während der Messung längere Zeit die oben geschilderten, dem Auge deutlich sichtbaren Schwingungen der katalytisch-chemischen Reaktionsgeschwindigkeit unverändert zeigte. Die Messungen der elektromotorischen Kraft dieser Kette geschahen nun mittels der be-

[1]) Drudes Ann. **1**, 483 (1900); Diese Zeitschr. **38**, 513 (1901).

Hosted by Google

kannten Kompensationsmethode mit Kapillarelektrometer von 2 Millivolt Empfindlichkeit. So wurde in mehrfachen Versuchen unzweifelhaft festgestellt, dass gleichzeitig mit den Oscillationen der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit an der H_2O_2 | Hg-Elektrode auch erhebliche und regelmässige Oscillationen der elektrischen Potentialdifferenz vorhanden sind, die sich schon mit blossem Auge am Meniskus des Kapillarelektrometers koinzidierend mit den gleichzeitigen Ruhepausen der Hg-Katalyse beim Sichtbarwerden des bronzefarbigen Elektrodenspiegels erkennen lassen.

Die Kette:

Hg | $HgCl$ norm. KCl | $^1/_{10}$-norm. KNO_3 im Heber | 10 % H_2O_2-Lösung | Hg

zeigte im katalytisch-aktiven Zustande der H_2O_2-Elektrode eine E. K. von ca. 0·254 Volt, dagegen im inaktiven Zustande der H_2O_2-Elektrode eine E. K. von ca. 0·322 Volt.

Hierbei war die Kalomelelektrode stets die Anode. Es folgt daraus, dass im inaktiven Zustande das Quecksilber gegen H_2O_2 um rund 70 Millivolt positiver ist, als im aktiven Zustande. Das Quecksilber erscheint hier also im katalytisch-inaktiven Zustande edler.

Aus dem Umstande, dass gerade im inaktiven Zustande die elektromotorische Kraft der Kette sogar grösser ist, als im aktiven Zustande, wäre man geneigt, zu schliessen, dass die Änderung der elektromotorischen Kraft beim Eintritt in den inaktiven Zustand nicht etwa darin besteht, dass nach Art des Leidenfrostschen Phänomens oder des Wehnelt-Unterbrechers der Kontakt zwischen Metall und Flüssigkeit unterbrochen wird. In diesem Falle hätte doch gerade im inaktiven Zustande die elektromotorische Kraft der Kette scheinbar verschwinden müssen. Jedoch kann auch die Annahme eines elektromotorisch wirksameren Sauerstoffgashäutchens, das sich periodisch bildet, eine Erklärung dafür bilden, warum in der Ruhepause die Elektrode kathodischer wird, als in dem aktiven Stadium, wo das H_2O_2 die elektromotorische Kraft bestimmen[1]) würde.

Periodizität der Oberflächenspannung.

Seit Ritter, Draper, Paalzow, Quincke, Lippmann u. a. wissen wir[2]), dass mit einer Änderung der elektrischen Potentialdifferenz zwi-

[1]) Vergl. Haber, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 442 (1900).

[2]) Vgl. G. Quincke, Pogg. Ann. **139**, 65 (1870). — Ostwald, Elektrochemie S. 1017.

Hosted by Google

schen Quecksilber und einer Flüssigkeit eine Änderung der Oberflächenspannung zwischen diesen Medien verbunden ist. Hittorfs „Zwangszustand" der passivierbaren Metalle kann daher auch durch eine gerade bei Metallen durchaus wahrscheinliche „Hysteresis der Oberflächenspannung" erklärbar sein[1]). Es wird nach den vorstehenden Beobachtungen auch nicht Wunder nehmen, wenn wir zuweilen beim periodischen Eintritt der Inaktivität eine Abplattung, beim Eintritt der Aktivität eine Krümmung der katalysierenden Quecksilberkuppe unter der H_2O_2-Lösung wahrgenommen haben. Letztere Beobachtung ist freilich wegen des einsetzenden Gasblasennebels etwas unsicher. Bei Anstellung des Versuches in einer Porzellanschale nimmt die Erscheinung zuweilen das Aussehen des von Kühne herrührenden kapillarelektrischen Phänomens[2]) an. Jedoch scheint es notwendig, Oberflächengrösse und H_2O_2-Konzentration aufeinander „abzustimmen", um solche Schwingungen zu erhalten.

Eine hierher gehörende, besonders auffallende Erscheinung ist die, dass man durch eine leise Erschütterung meistens ein kurzes Stadium von Inaktivität unter gleichzeitigem Sichtbarwerden des Bronzespiegels, also eine Schwingung, auslösen kann. Da es bekannt ist, dass gerade das Potential polarisierbarer Elektroden besonders stark gegen Erschütterungen empfindlich ist (vergl. z. B. Nernsts[3]) Beobachtungen gerade an Quecksilberelektroden), so deutet diese Thatsache im Verein mit dem oben konstatierten Zusammenhang von Potential, Aktivität und Oberflächenspannung darauf hin, dass für die Inaktivierung die Polarisierbarkeit der katalysierenden Quecksilberoberfläche von wesentlicher Bedeutung ist[4]). Diese elektrische oder durch Verarmung chemische Polarisierbarkeit kann jedenfalls auch durch Bildung eines Niederschlaghäutchens (HgO) oder einer dünnen Gashaut O_2 befördert werden, wenn nämlich nicht die Substanz des Häutchens, sondern die Elektrodenflüssigkeit (etwa das H_2O_2) als Depolarisator wirkt. Man hat dann wohl Verhältnisse, wie sie sich etwa bei den Chromoxyddiaphragmen von Imhoff und E. Müller[5]) oder auch bei den Aluminiumanoden von Grätz[6]) einstellen. Erwähnt sei,

---

[1]) Vergl. hierzu auch Abegg, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 659 (1901).

[2]) Vgl. Ostwald, loc. cit. S. 1018. — Haber und Sack, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 253 (1902).

[3]) Diese Zeitschr. **4**, 157 (1889). Ostwald, l. c. S. 1024.

[4]) Vergl. hiermit auch die Betrachtungen über Passivität der Metalle bei Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochemie, **6**, 476 (1900); Finkelstein, Diese Zeitschr. **39**, 91 (1902).

[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 398 (1901).

[6]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 67 (1897).

Hosted by Google

dass die Bildung von Deckschichten in der Litteratur[1]) über solche periodische Erscheinungen sehr oft diskutiert und festgestellt wird, und dass mit dem Auftreten dieser Deckschichten nach Haber und Sack[2]) erhebliche Potentialänderungen verbunden sein können.

Für das Zustandekommen guter Schwingungen zeigte es sich als wichtig, dass die Quecksilberoberfläche möglichst in allen Punkten gleichzeitig das bronzefarbige, spiegelnde Häutchen bildet. Bilden sich nämlich davon ungleichmässige Stellen an verschiedenen Punkten der Metalloberfläche, so geraten diese nicht synchron in schwingende Reaktion, und wegen der ungleichen Schwingungsphase an den verschiedenen Stellen wird die Erscheinung undeutlich. Nach unseren Beobachtungen ist das Auftreten der Schwingungen an das Vorhandensein des bronzeglänzenden Häutchens, das wohl aus HgO besteht, geknüpft. Ob dieses Häutchen im Momente des Aktivwerdens zerreisst, haben wir wegen der intensiven Gasentwickelung über demselben im aktiven Stadium bisher nicht sicher entscheiden können. Gewöhnliches gelbes Quecksilberoxyd wird in der That von reiner 10%iger H_2O_2-Lösung unter Sauerstoffgasentwickelung reduziert, allerdings nicht so schnell wie bei Zusatz von Alkali. Man könnte also annehmen, dass ein festes oder gasförmiges Häutchen bei Berührung von H_2O_2 mit Quecksilber periodisch gebildet und zerrissen wird, wobei man freilich nicht an „molekulare Schwingungen" zu denken hätte, wohl aber an die wichtigen Untersuchungen G. Quinckes[3]): „Über periodische Ausbreitung an Flüssigkeitsoberflächen und dadurch hervorgerufene Bewegungserscheinungen". Bei unseren Versuchen wurden wir lebhaft an die von Quincke schon im Jahre 1870 beschriebenen „explosionsartigen" periodischen Ausbreitungen von Öltropfen auf einer Wasserfläche infolge der Änderungen der gemeinsamen Oberflächenspannungen unter gleichzeitiger Auflösung und darauffolgender plötzlicher Bildung einer dünnen Haut, sowie an die von ihm beschriebenen periodischen Zuckungen von Luftblasen in einem sich ändernden Wasser-Alkoholgemisch und von Ölkugeln in Sodalösungen erinnert. Auch in unserem Falle besitzen

[1]) Vergl. Citate S. 601 u. 602, sowie Micheli, Wied. Beibl. **24**, 1152 (1900). Vergl. besonders den Einfluss adsorbierbarer Kolloide bei Ostwald, Diese Zeitschr. **35**, 211. 225 (1900). — Döring, Journ. f. prakt. Chemie **66**, 102 (1902). — Über Passivität siehe auch neuerdings Hittorf, Diese Zeitschr. **34**, 385 (1900). — H. L. Heathcote, Diese Zeitschr. **37**, 368 (1901). — Finkelstein, Diese Zeitschr. **39**, 91 (1902). — Döring, loc. cit. S. 101.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 541 (1902).

[3]) Pogg. Ann. **139**, 76 (1870). — Wied. Ann. **35**, 598, 612 (1888). — Drudes Ann. **7**, 636, 639. 642 (1902). — E. H. Weber, Pogg. Ann. **94**, 447 (1855).

Hosted by Google

wir ja zwei (und mehrere) aneinander grenzende Medien, welche mit der Zeit infolge gegenseitiger Einwirkung unter Bildung einer Oxyd- und Gasschicht ihre Oberflächenspannung ändern[1]. Es ist ja auch charakteristisch, dass alle solche chemische Periodizitäten bisher nur in heterogenen Systemen, also an Grenzoberflächen, beobachtet worden sind. Hierzu tritt nun in unserem Falle noch der Umstand, dass die Stabilität von Wasserstoffsuperoxyd neben Quecksilber und Quecksilberoxyd merklich an die Existenz gewisser Mengen freier Säure gebunden ist, als welche auch das H_2O_2 nach Calverts Untersuchungen[2] zu gelten hat.

In alkalischer Lösung tritt bekanntlich bei H_2O_2 heftige Gasentwickelung in Gegenwart von Hg oder HgO unter Reduktion des letzteren ein, sie bleibt aus beim Ansäuern, und zwar ist der Umschlag in der Nähe des „neutralen" Punktes gerade ein sehr heftiger. Mithin wird mit Abnahme der H_2O_2-Konzentration infolge der Reaktion die Stabilität des HgO sich sehr schnell vermindern, und hierdurch kann wohl der von Ostwald[3] zum Zustandekommen der Schwingungen geforderte sprunghafte Gang eines Teilvorganges der Reaktion eintreten. Schon Ihle[4] hat gezeigt, dass das Potential und die Stabilität des Wasserstoffsuperoxyds beim Ansäuern entsprechend der Theorie Ostwalds einen sehr plötzlichen, starken Sprung zeigt, und so das H_2O_2 aus der Gruppe der Reduktionsmittel in die der Oxydationsmittel übertritt. Dass an katalysierenden Metalloberflächen infolge „Kurzschlusses" eine Reduktion des Sauerstoffs durch H_2O_2 erfolgen kann, ist bereits in den Arbeiten von Haber[5] und von Bredig[6] enthalten. Aus dem Massengesetz folgt übrigens, dass immer nur je eine H_2O_2-Konzentration mit einem der drei zweiphasigen Systeme Hg, HgO oder Hg, Hg_2O oder HgO,

---

[1] Es sollen gelegentlich noch andere chemisch aufeinander wirkende nicht mischbare Flüsigkeiten auf Periodizität der Reaktionsgeschwindigkeit untersucht werden, z. B. eine ätherische H_2O_2-Lösung in Berührung mit wässeriger $HMnO_4$- oder K_3FeCy_6-Lösung.

[2] Loc. cit. Bei dieser Gelegenheit sei auch betont, dass Herrn Küsters Referat im Jahrbuche für Chemie 1901 die Ergebnisse Calverts über die Zusammensetzung der Ionen des H_2O_2 völlig entstellt und unrichtig wiedergiebt und nur die subjektive Ansicht dieses Referenten enthält. Auch im Jahrbuche für Elektrochemie 1901 muss es wohl nur infolge Druckfehlers in der vorletzten Zeile des Referates an Stelle von O_2'' heissen O_2'.

[3] Vergl. Brauer, Diese Zeitschr. **38**, 486 (1901).

[4] Diese Zeitschr. **22**, 119 (1897); Ostwald, Diese Zeitschr. **11**, 528 (1893).

[5] Haber und Grinberg, Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 39 (1898).

[6] Anorganische Fermente S. 93.

Hosted by Google

Hg_2O im Gleichgewicht mit atmosphärischem Sauerstoff koëxistieren kann. Es ist sehr wohl möglich, dass zwischen diesen Systemen aus Quecksilber und H_2O_2 eine Metastabilität ähnlicher Art vorkommt, wie sie zwischen Chromchlorür und Chromchlorid nach Ostwald, Peters und Döring vorhanden ist[1]. Es tauchen hier auch wieder die interessanten Beziehungen auf, welche Luther[2] und Haber[3] im Anschluss an van't Hoffs Formel der Gleichgewichtscyklen[4] über die freie Energie und Stabilität verschiedener Reaktions- und Oxydationsstufen aufgestellt haben, denn wir haben es hier mit der Möglichkeit der Koëxistenz der Stufen H_2O_2, O_2, H_2O und der Stufen HgO, Hg_2O, Hg zu thun.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. **35**, 62 (1900). — Peters, Diese Zeitschr. **26**, 217 (1898). — Döring, loc. cit.

[2]) Diese Zeitschr. **34**, 488 (1900); **36**, 385 (1901).

[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 441. 1043 (1901).

[4]) Ostwalds Klassiker Nr. **110**, S. 84. — Rothmund, Diese Zeitschr. **31**, 75 (1899). — Nernst, Theoret. Chemie (2. Aufl.) S. 636.

Heidelberg, Chemisches Universitätslaboratorium,
Dezember 1902.

Hosted by Google

Über Saponinschaum.

Von

J. von Zawidzki.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Zusammensetzung der Oberflächenschichten wässeriger Lösungen[1]) hatte ich beobachtet, dass durch andauernde Schaumbildung wässerige Saponinlösungen ihres Saponingehaltes beraubt werden können. In der Überzeugung, es handle sich dabei um ein Verteilungsgleichgewicht des Saponins zwischen der Lösung und ihren Oberflächenschichten, versuchte ich, dasselbe genauer zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurde Saponinschaum auf verschiedene Art und Weise hergestellt und auf seinen Gehalt auf Saponin geprüft. Es stellte sich aber bald heraus, dass sogar bei denselben Versuchsbedingungen das Verhältnis:

$$\frac{\text{Konzentration des Saponins im Schaume}}{\text{Konzentration des Saponins in der Lösung}} = K$$

nicht konstant blieb. Dieses negative Resultat bisheriger Versuche erklärte sich durch grosse experimentelle Schwierigkeiten, mit welchen die Darstellung eines von mechanisch mitgerissener Flüssigkeit freien Schaumes verknüpft ist. Man kann nämlich einen Lamellenkomplex (Schaum) mit der peinlichsten Sorgfalt herstellen; und er wird trotzdem in seinen Ecken, wie in Taschen ein bedeutendes unbestimmbares, Quantum der Lösung tragen. Ausserdem sind derartige Komplexe wenig beständig; ein Teil ihrer Lamellen wird allmählich zerstört, verflüssigt, — die Flüssigkeit bespült die übrigen Lamellen, setzt sich mit ihnen ins Gleichgewicht und ändert somit ihre Zusammensetzung.

Trotz des Misserfolges, eine quanitative Beziehung zwischen der Zusammensetzung wässeriger Lösungen und derjenigen ihrer Oberflächenschichten ermittelt zu haben, möchte ich dennoch kurz über einige dahinzielende Versuche an Saponinlösungen berichten, da dieselben den ersten experimentellen Beweis für die grosse Verschiedenheit der Zusammensetzung der genannten Gebilde liefern.

[1]) Diese Zeitschr. **35**, 77 (1900).

Hosted by Google

Den Gehalt wässeriger Lösungen an Saponin versuchte ich zunächst aus dem Betrage ihres Leitvermögens zu ermitteln. Messungen ausgeführt mit Lösungen des käuflichen Saponins[1]) zeigten nämlich, dass das molekulare Leitvermögen desselben noch im Bereiche des Messbaren lag und in weiten Grenzen sich als unabhängig von der Verdünnung (in dem Intervall von 8 bis 360 Liter schwankten die μ-Werte unregelmässig gegen 8·0) herausgestellt hatte. Als aber das Mercksche Präparat mehrmals aus starkem Methylalkohol und darauf aus siedendem Äthylalkohol gefällt wurde, verminderte sich sein molekulares Leitvermögen auf den 240. Teil des urprünglichen Wertes, wie aus folgender Tabelle zu entnehmen ist:

Saponin, $C_{18}H_{18}O_{10}$. Mg = 404. t = 25·0°.

v =	16	32	64	128	256	512	1024
$10^3 . \mu_{korr.}$[2]) =	29	30	31	32	31	30	30

Die trotzdem erhaltene Konstanz der μ-Werte deutet also darauf hin, dass dieselben nicht dem Saponin selbst zuzuschreiben sind, sondern von einer Verunreinigung desselben (einem Salze) herstammen müssen.

Dagegen als brauchbare Bestimmungsmethode kleiner Saponinmengen im Wasser erwies sich die Messung ihres Refraktionsvermögens, wie aus den mitgeteilten Daten zu ersehen ist.

Refraktionsvermögen wässeriger Saponinlösungen bei 25·2°.

Nr.	p Gew.-% Saponin	n_D	$\Delta = (n_x - n_0) . 10^5$	$\frac{\Delta}{p}$
1	0	1·33220	—	—
2	0·187	1·33247	27	144·4
3	0·349	1·33270	50	143·3
4	0·532	1·33297	77	144·7
5	0·810	1·33336	116	143·5
6	1·489	1·33433	213	143·0
7	1·973	1·33503	283	143·4
8	2·675	1·33602	382	142·9
9	3·637	1·33740	520	143·0
10	5·122	1·33952	732	142·9
				143·4

Diese Werte beziehen sich auf Lösungen des käuflichen Saponins und wurden mittels eines Pulfrichschen Refraktometers[3]) gewonnen. Gereinigtes Saponin gab etwas verschiedene Werte für n_D.

Nach diesem Verfahren bestimmte man den Saponingehalt der Lösungen und des kondensierten Schaumes.

[1]) *Saponin. puriss. albiss.* von E. Merck in Darmstadt.

[2]) μ ausgedrückt in reziproken Siemenseinheiten.

[3]) Diese Zeitschr. **18**, **294** (1895).

Die grössten Gehaltsunterschiede des Schaumes und der entsprechenden Lösungen an Saponin wurden bei folgender einfacher Arbeitsweise beobachtet: In gewöhnliche (ausgedämpfte) Literkolben mit langem, schmalem Halse, brachte man ein bestimmtes Volum, gewöhnlich 20 oder 30 ccm, der zu untersuchenden Saponinlösung durch kräftiges Schütteln während 15 Minuten erzeugte in denselben einen dichten Schaum, stellte darauf die verschlossenen Kolben mit dem Halse nach unten an einen ruhigen Ort, zapfte von Zeit zu Zeit die sich ansammelnde Flüssigkeit ab und bestimmte ihr Refraktionsvermögen.

Dabei beobachtete man folgendes: Die sich zunächst ziemlich rasch ansammelnde Flüssigkeit (L), welche im ganzen etwa $^3/_4$ bis $^4/_5$ der angewandten Menge ausmachte, war im allgemeinen um ein geringes ärmer an Saponin als die ursprüngliche Lösung (L_0), wobei eine ganze Reihe aufeinanderfolgender Fraktionen dieselbe Zusammensetzung zeigte. Nachdem auf solche Weise etwa $^3/_4$ der Lösung aus dem Kolben entfernt wurden, zeigten die darauf folgenden Fraktionen ein dauerndes Steigen ihres Saponingehaltes. Nach Verlauf von 3—4 Tagen waren die Kolben noch vollständig mit einem prachtvoll gefärbten, ausserordentlich zarten Schaum gefüllt, dem eine bemerkenswerte Starrheit zukam. Er liess sich nämlich auch durch das kräftigste Schütteln kaum in Bewegung setzen und machte den vollständigen Eindruck eines starren Zellwändekomplexes. Er verflüssigte sich trotzdem weiter, obwohl sehr langsam, und sein Gehalt an Saponin stieg fortwährend, solange man ihn, der geringen Flüssigkeitsmengen wegen, noch verfolgen konnte.

Zur Illustration des Gesagten mögen folgende Zahlenbeispiele dienen:

Vier Parallelversuche.

	n_D	% Saponin	n_D	% Saponin	n_D	% Saponin	n_D	% Saponin
Ursprüngl. Lösung (L_0)	1·33405	1·29	1·33405	1·29	1·33405	1·29	1·33405	1·29
die ersten Fraktionen (L)	1·33367	1·025	1·33367	1·025	1·33367	1·025	1·33359	0·969
Schaum während des dritten Tages (L_s)	1·33413	1·346	1·33413	1·346	1·33405	1·29	1·33405	1·29
$K = \frac{\text{Konz. Schaum } (L_s)}{\text{Konz. Lösung } (L)}$	1·31		1·31		1·26		1·33	

Beim Fortsetzen dieser Versuchreihen hatte die Konzentration des Schaumes noch weiter zugenommen, und das Verhältnis K erreichte nach sieben Tagen den Wert 1·6. Andere Versuchsreihen, welche über eine Woche lang dauerten, gaben für K noch grössere Werte wie z. B. 2·12, 2·71 und sogar 3·54.

Man könnte vermuten, die beobachteten Konzentrationsunterschiede

Hosted by Google

wären einzig und allein durch teilweise Verdampfung und Adsorption des Wassers während der langen Versuchsdauer durch die angewandten Verschlüsse herbeigeführt. Dagegen spricht aber vor allem der charakteristische Befund, dass die Konzentration der sich ansammelnden Flüssigkeit zunächst abnimmt, um erst später zuzunehmen. Man beobachtete dies sowohl bei Verschlüssen aus gewöhnlichen, paraffinierten, mit Kollodium bedeckten Korken, wie auch bei Gummi und Glasverschlüssen. Dazu zeigten einige quantitative Versuche, bei denen die Kolben nach jeder Entnahme der Flüssigkeit gewogen und aus den Gewichtsverlusten und den Angaben des Refraktometers die Mengen des eingebrachten und darauf entnommenen Saponins berechnet wurden, dass auf solche Weise ermittelte Zahlenwerte höchstens um 2 bis 3% differierten, welche Unterschiede in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass thatsächlich die Konzentrationen des Saponins in den Oberflächenschichten einer Lösung bedeutend grösser als in ihrem Inneren ist. Diese Thatsache scheint aber in einem engen Zusammenhange mit den Zähigkeits- und Spannungsverhältnissen wässeriger Saponinlamellen zu stehen, welche seinerzeit von Plateau[1]) untersucht wurden.

Plateau hatte nämlich gefunden, dass die Zähigkeit der Oberflächenschichten einer einprozentigen Saponinlösung bedeutend grösser war (fast unbestimmbar) als diejenige des Inneren der Lösung[2]). Andererseits zeigten Saponinlamellen (Blasen aus derselben einprozentigen Lösung) eine viel kleinere Spannung als Wasserlamellen. So herrschte in den Saponinlamellen eine Spannung von 5·64 mg pro mm, dagegen in Wasserlamellen eine Spannung von 14·6 mg pro mm. Also aufgelöst in Wasser vermindert das Saponin seine Oberflächenspannung, folglich wandert es in die Oberfläche, reichert sich in derselben an und vergrössert dadurch ihre Zähigkeit.

Ähnlich verhalten sich Oberflächenschichten der Albuminlösungen: ihre Zähigkeit ist bedeutend grösser als diejenige des Inneren der Lösung, und die Spannung ist etwas kleiner (11·42 mg pro mm) als in Wasser-

---

[1]) Pogg. Ann. **141,** 44 (1870).

[2]) Man vergl. darüber die schönen Versuche von G. van der Mensbrugghe, Pogg. Ann. **141,** 287 (1870). Die ausserordentliche Zähigkeit der Oberflächenschichten wässeriger Saponinlösungen kann folgendermassen demonstriert werden. Pipettiert man eine Saponinlösung und unterbricht plötzlich das Ansaugen derselben, so sieht man, wie die glatte und glänzende Oberfläche der Flüssigkeit sich auf einmal zusammenschrumpft, zusammenfaltet, als ob sie mit einem fremden Häutchen bedeckt wäre.

Hosted by Google

lamellen. Nun hatte aber Ramsden[1]) beobachtet, dass man wässerige Eiweisslösungen durch kräftiges Schütteln (Schaumbildung) zum Koagulieren (Bildung faseriger Gebilde) bringen kann, und Ostwald[2]) fasste diese Erscheinung auf als Anzeichen einer Anreicherung des Eiweisses in der Flüssigkeitsoberfläche. Man wird also auch in diesem Falle folgenden Vorgang haben: Eiweiss vermindert die Oberflächenspannung des Wassers, deshalb sammelt es sich in der Oberfläche desselben an und vergrössert dadurch ihre Zähigkeit.

Da nun die Koagulierung des Eiweisses durch Schaumbildung einen nicht umkehrbaren Vorgang darstellt, so spricht diese Thatsache im Zusammenhange mit den eben geschilderten Erscheinungen für die Vermutung, „dass membranogene Stoffe Verbindungen sind, die die Oberflächenspannung des Protoplasmas vermindern und sich deshalb in der Oberfläche desselben konzentrieren müssen“[3]).

---

[1]) Archiv für Anatomie und Physiologie, physiol. Abtlg. 1894, 517.

[2]) Diese Zeitschr. 15, 703 (1894).

[3]) R. Höber, Physik. Chemie der Zelle und der Gewebe, S. 48. Leipzig 1902.

Riga, Polytechnisches Institut, November 1902.

Hosted by Google

Notiz über die Anwendung der Phasenregel auf die Schmelzpunkte von Kupfer, Silber und Gold.

Von

Theodore William Richards[1]).

In einer interessanten und sehr eingehenden Arbeit von Holborn und Day[2]) wurden die Schmelzpunkte gewisser Metalle mit Rücksicht auf ihre Anwendbarkeit als Temperaturfixpunkte neu bestimmt. Die Verfasser fanden dabei, dass Gold einen sehr konstanten Schmelzpunkt bei 1064° ergab und Silber ausserordentlich inkonstante Werte. Kupfer ergab zwei Schmelzpunkte bei 1065, resp. 1084°, je nachdem Luft ausgeschlossen oder gegenwärtig war.

Diese Befunde haben, abgesehen von der praktischen Wichtigkeit, ein theoretisches Interesse; da diese Seite der Sache nicht in der genannten Abhandlung betont war, habe ich, um die Aufmerksamkeit darauf zu lenken, diese Notiz abgefasst.

Nach der Phasenregel von Willard Gibbs ist ein fester (invarianter) Punkt in jedem System, welches von elektrischen oder aussergewöhnlichen Kräften nicht beeinflusst wird, durch die gleichzeitige Existenz einer Zahl von Phasen oder anderen bestimmten Bedingungen, welche um zwei grösser ist als die Zahl der Komponenten, bestimmt.

Wenden wir uns der Anwendung dieser Regel auf die in Betracht gezogenen Fälle zu. Die Annahme, dass Gold bei und ohne Luftzutritt einen konstanten Schmelzpunkt hat, ist ganz einleuchtend, da die Eigenschaft desselben, Sauerstoff oder Stickstoff zu lösen, sehr schwach ausgebildet ist; praktisch kommt nur eine Komponente, das Metall selbst, in Betracht.

Die drei festgelegten Bedingungen sind natürlich der feste, flüssige und gasförmige Zustand des Goldes oder, wohl richtiger gesagt, festes und flüssiges Gold und der Atmosphärendruck.

Andererseits ist die Eigenschaft des Silbers, Sauerstoff zu lösen,

---

[1]) Nach dem Manuskript des Verfassers übersetzt von W. Böttger.

[2]) Ann. der Physik (4) **2**, 523 (1900) und (4) **4**, 99 (1901).

wohl bekannt. Durch diesen Umstand wird eine neue Komponente ohne eine neue Phase eingeführt, und dadurch ist, wenn die Konzentration des im Silber gelösten Sauerstoffs nicht bestimmt ist, die Zahl der Bedingungen, über die verfügt wird, für einen festen (invarianten) Punkt zu klein.

Würde ein konstanter Sauerstoffdruck aufrecht erhalten, so wäre die andere Bestimmung, die nach der Phasenregel verlangt wird, theoretisch erfüllt. Aber die grosse Veränderlichkeit der Löslichkeit von Sauerstoff in Silber mit der Temperatur lässt es sehr schwierig erscheinen, diesen konstanten Druck zu erhalten oder zu einem Gleichgewichtszustand zu gelangen.

Daher ist eine Unsicherheit, die sich auf zehn oder fünfzehn Grad belaufen kann, unvermeidlich, wenn der Sauerstoff nicht vollständig ausgeschlossen wird.

Im letzteren Falle erhielten Holborn und Day einen deutlichen Schmelzpunkt bei 961·8°, welcher den beiden Phasen der einen Komponente unter Atmosphärendruck entspricht.

Es leuchtet ein, dass die höchste beobachtete Temperatur die wahrscheinlichste ist, da Sauerstoff oder irgend eine andere gelöste Substanz den Schmelzpunkt des Metalls erniedrigen wird.

Das Hauptinteresse dieser Notiz betrifft den doppelten Schmelzpunkt des Kupfers. Entgegen einer oberflächlichen Erwartung wurde der niedrigere Schmelzpunkt von 1065°, welcher beim Schmelzen von Kupfer in der Luft mit ausreichender Möglichkeit für Oxydation beobachtet wurde, von Holborn und Day für erheblich konstanter und verlässlicher gefunden als der höhere von 1084°, wobei jede Vorsicht zur Ausschliessung der Luft und zur Reduktion des vorhandenen Kuprooxyds beachtet wurde.

Die Phasenregel erklärt ohne weiteres diese Beobachtung. Wenn Luft zur Oberfläche von schmelzendem Kupfer Zutritt hat, oxydiert sich das Metall sogleich, und das Oxyd wird zunächst vom Kupfer gelöst. Beim Kupfer macht sich somit die Eigenschaft geltend, den molekularen Sauerstoff durch Überführung in Kuprooxyd zu entfernen. Der Schmelzpunkt wird in dem Masse, als das Metall oxydiert wird, fortwährend fallen, bis das Kupfer mit dem Kuprooxyd gesättigt ist. Ist jedoch der Sättigungspunkt erreicht, so wird alles neu gebildete Kuprooxyd als neue flüssige Phase auftreten und keinen weiteren Einfluss auf den Schmelzpunkt haben. Die Zahl der Bestandteile ist zwei: Kupfer und Sauerstoff, die der Phasen ist vier: festes Kupfer, eine Lösung von Kuprooxyd in flüssigem Kupfer, flüssiges Kuprooxyd und

Dampf mit Überschuss von Sauerstoff[1]). Daher sind die Bedingungen, welche nach der Phasenregel für einen festen Punkt gefordert werden erfüllt; aus dem univarianten System ist ein invariantes geworden[2]).

Die Koëxistenz der beiden flüssigen Phasen ist eine leicht wahrnehmbare Erscheinung; in der That kennen die Produzenten von Kupfer wohl die dünne Schicht von Kuprooxyd, welche Kupfer immer dann bedeckt, wenn es zunächst in der Luft geschmolzen und dann unter Abschluss von Luft abgekühlt worden ist. Diese dünne Schicht schützt in merkbarer Weise das Kupfer vor der weiteren Oxydation; denn sie bedeckt das Metall vollständig und kann durch Sauerstoff von Atmosphärendruck bei der hohen Schmelztemperatur nicht zu Kuprioxyd oxydiert werden.

Da die Löslichkeit des Kuprooxyds im Kupfer mit der Temperatur etwas veränderlich sein kann, ist es klar, dass die Einstellung des Gleichgewichts so langsam sein müsste, dass mögliche Übersättigungserscheinungen bestehen könnten.

Es ist klar, dass der höhere Schmelzpunkt von 1084° des reinen Kupfers nur durch die vollständige Entfernung des Sauerstoffs, der zweiten Komponente, — ein ziemlich schwieriger Prozess — zu verifizieren ist. Ist diese Komponente beseitigt, dann sind drei Phasen hinreichend, um den Tripelpunkt des Schmelzens des reinen Metalls wie gewöhnlich zu bestimmen.

In diesem Falle dient wie in so vielen anderen die Phasenregel zur Klassifikation von Thatsachen in einer Weise, durch die sie viel klarer begreiflich werden und sich viel leichter dem Gedächtnis einprägen.

Die Verallgemeinerung kann noch in anderer Hinsicht nützlich sein, indem nämlich die Resultate unabhängiger Untersuchungen direkt vergleichbar werden. Der konstante Schmelzpunkt von Kupfer, welches

---

[1]) Da der Stickstoff der Luft nicht in Reaktion tritt, kann er vernachlässigt werden. Die einzige Wirkung besteht in einer kleinen Vergrösserung des Druckes auf das System, welche jedoch zu klein ist, um einen wahrnehmbaren Erfolg zu haben.

[2]) Vor einigen Jahren schlug Trevor eine sehr brauchbare Nomenklatur für die Bezeichnung der Freiheitsgrade vor, welche indessen den philologischen Nachteil einer gemischten griechisch-lateinischen Ableitung hatte. Im Jahre 1898 (Diese Zeitschrift **26,** 690 (1898) und Americ. Journ. Sil. (4) **6,** 201 Fussnote) machte ich den Vorschlag, diese Nomenklatur vollständig lateinisch zu gestalten. Ganz neuerdings hat sich Trevor zu Gunsten dieser brauchbareren Form ausgesprochen, und es ist wohl zu hoffen, dass sie allgemein angenommen werden wird (Journ. Phys. Chem. **6,** 136. 1902).

Hosted by Google

der Luft ausgesetzt war, deutet an, dass dasselbe mit Kuprooxyd gesättigt ist. Holborn und Day konstatierten, dass die gelöste Menge eine Erniedrigung des Schmelzpunktes um 19° bewirkt. In einer Untersuchung[1]), die zu einem ganz anderen Zwecke unternommen wurde, hat Mr. E. A. Dunlap in diesem Laboratorium festgestellt, dass derartig gesättigtes Kupfer 2·16°/₀ Kuprooxyd enthält. Macht man die zulässigen Annahmen, dass sich der gelöste Stoff nicht in einem polymerisierten Zustande befindet, und dass auch das Kupfermolekül nur einatomig ist, so kann mit diesen Zahlen die latente Schmelzwärme des Kupfers nach der wohlbekannten Gleichung $\lambda = \frac{n}{N} \cdot \frac{RT^2}{\Delta}$ berechnet werden. Das Ergebnis ist 8·0 Kilojoule für ein Grammatomgewicht, oder 124 Joule (30 cal.) für ein Gramm. Das Resultat erscheint annehmbar, da es zwischen die entsprechenden Daten für Silber (9·5 kj. per Grammatomgewicht) und Zink (7·8 kj. per Grammatomgewicht) fällt.

Die kurze Abhandlung ergiebt folgende hauptsächliche Schlussfolgerungen:

1. Der veränderliche Schmelzpunkt des Silbers und die beiden Schmelzpunkte vom Kupfer werden leicht erklärt und nach der Phasenregel klassifiziert.

2. wird die Aufmerksamkeit auf die lateinische Nomenklatur für die Bezeichnung von Freiheitsgraden: — „invariant, univariant, bivariant", u. s. w. gelenkt.

3. ergiebt sich unter der Annahme, dass sich die Stoffe nicht polymerisieren, die latente Schmelzwärme des Kupfers zu 8·0 Kilojoule per Grammatomgewicht oder 30 cal. per Gramm.

Nachtrag.

J. W. Richards fand die latente Schmelzwärme des Kupfers zu 43 Kal. per Gramm (Journ. Franklin Institut May 1897). Falls dieses Resultat richtig ist, dann kann die Lösung, die Dunlap erhielt und auf die oben Bezug genommen wurde, nicht gesättigt gewesen sein; anderenfalls wären die Annahmen unrichtig.

---

[1]) Die Untersuchung wird in einiger Zeit anderwärts veröffentlicht werden.

Harvard University, Cambridge, Mass. U. S. A., Mai 1902.

Hosted by Google

Gültigkeitsbereich und Unveränderlichkeit von Faradays Gesetz.

Von

Theodore William Richards und **Wilfred Newsome Stull**[1]).

Kürzlich ist in diesem Laboratorium gezeigt worden[2]), dass Faradays Gesetz für die zwei Metalle Silber und Kupfer mit grosser Genauigkeit bei gewöhnlicher Temperatur in wässerigen Lösungen gilt. Die ausgedehnten Versuchsreihen, mit wahrscheinlichen Fehlern von weniger als 1:20000, lieferten einen Wert für die elektrochemischen Äquivalente, der innerhalb dieser geringen Fehlergrenze mit dem Betrage der chemischen Atomgewichte übereinstimmt.

Obgleich dieses Resultat nur aus dem Vergleich eines einzigen Paares von Elementen gewonnen wurde, darf man doch sicher schliessen, dass, wenn Nebenreaktionen völlig ausgeschlossen werden, alle anderen Vergleichsfälle in wässeriger Lösung ähnliche Ergebnisse liefern werden. Die in Frage stehenden Versuche sollen nicht zum wenigsten zeigen, dass das Gesetz unabhängig von der Natur des Lösungsmittels und von der Temperatur ist. Um in die Bedeutung dieses Fundamentalgesetzes völlig einzudringen, ist eine bestimmte Kenntnis dieser Verhältnisse erforderlich; darum erschienen neue Versuche bei hoher Temperatur und mit verschiedenen Lösungsmitteln höchst wünschenswert.

Es ist daran zu erinnern, dass annähernde Versuche bei hohen Temperaturen und mit anderen Lösungsmitteln schon von mehreren Forschern ausgeführt worden sind[3]); und es ergab sich zweifellos die annähernde Gültigkeit des Gesetzes unter stark veränderlichen Bedingungen. Jedoch keine dieser Versuchsreihen lieferte Ergebnisse,

---

[1]) Aus dem chemischen Laboratorium des Harvard College. Nach dem Manuskript des Verfassers übersetzt von A. Mittasch.

Ein vorläufiger Bericht über diese Untersuchung wurde gegeben bei der Zusammenkunft der Americ. Assoc. Adv. Science zu Pittsburg, Juli 1902, im Auszug veröffentlicht in „Science" (N. S.) **16**, 284 (1902). Die vorliegende Arbeit erscheint gleichzeitig in den Proc. Americ. Acad.

[2]) Richards, Collins und Heimrod, Proc. Americ. Acad. **35**, 123 (1899). Richards und Heimrod, Proc. Americ. Acad. **37**, 415 (1902); diese Zeitschr. **32**, 321 (1900); **41**, 302 (1902).

[3]) Faraday, siehe Ostwald, Elektrochemie 504. — Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **4**, 349 (1900). — Merrill, Phys. Rev. **10**, 169 (1900). — Helfenstein, Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 255 (1900).

Hosted by Google

die innerhalb 1:1000 zuverlässig sind, und die meisten ergaben Abweichungen von mindestens 1%; es blieb also die Möglichkeit offen, dass geringe Abweichungen bestehen.

Bei den unten beschriebenen Versuchen wurde ein einzelnes Metall, Silber, in zwei aufeinanderfolgenden, stark voneinander abweichenden Zersetzungszellen durch denselben Strom abgeschieden. Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, dass alle denkbaren Nebenreaktionen möglichst eliminiert oder eingeschränkt waren.

Eine von den Zersetzungszellen bestand einfach aus dem porösen Zellvoltameter oder Coulometer, welches, wie sich gezeigt hat, übereinstimmende und genaue Resultate liefert[1]). Die andere war ein genau entsprechend angeordneter Apparat, war mit einer Lösung von Silbernitrat in geschmolzenem Kalium-Natriumnitrat gefüllt, und wurde bei etwa 250° gehalten.

Diese Mischung von Nitraten hat einen doppelten Vorzug gegenüber reinem Silbernitrat als Elektrolyten. Erstlich vermindert die verhältnismässig geringe Konzentration des Silbers die Gefahr zufälliger Reduktion, und sodann ermöglicht das fremde Lösungsmittel die Bestimmung des Betrages von Mutterlauge, der in den Krystallen eingeschlossen ist. Die Lösungstension der Alkalimetalle ist so gross, dass die elektrolytische Abscheidung wägbarer Mengen davon in Gegenwart eines Überschusses von gelöstem Silber vollständig verhütet wird.

Das Verfahren, zwei Variable gleichzeitig in die Untersuchung einzuführen, ist allerdings logisch anfechtbar. Würde eine Differenz zwischen dem Silberniederschlag in den zwei Zersetzungszellen gefunden, so wären weitere Versuche erforderlich, um zu entscheiden, ob diese Differenz auf die Änderung des Lösungsmittels oder auf die Temperaturänderung zurückzuführen sei. Solche weitere Versuche würden wir angestellt haben, wenn sie sich als notwendig erwiesen hätten; jedoch die Einwendung, dass die gefundene Übereinstimmung nur eine zufällige sei, hat so wenig Wahrscheinlichkeit, dass die unten gegebene Darlegung nicht ernstlich in Frage gestellt wird. Dies ist ein glücklicher Umstand, denn es ist nicht leicht, ein einzelnes Lösungsmittel zu finden, welches geeignet wäre, genügende Resultate über einen so grossen Temperaturbereich zu liefern.

Obgleich alle drei Nitrate nach den bekannten Methoden in einem Zustande grosser Reinheit dargestellt worden waren, zeigte es sich doch als sehr schwierig, geschmolzene Lösungen frei von geringen Mengen feinverteilten reduzierten Silbers zu erhalten. Um die Möglichkeit, dass

[1]) Richards und Heimrod, loc. cit.

sich hieraus Fehler ergeben, zu beseitigen, wurde die geschmolzene Mischung vermöge ihrer eigenen Schwere durch eine Asbestschicht in einem Goochschen Tiegel filtriert, wobei der ganze Apparat in einem sauberen Luftbade auf 250° erhitzt wurde. Auf diese Weise kann man eine durchsichtige, farblose Schmelze bekommen, welche unmitttelbar für die Elektrolyse verwendet wurde, indem sie mit Hilfe einer passend vorgerichteten Alkohollampe bei der genannten hohen Temperatur erhalten wurde. Besondere Vorsorge war getroffen, um die Möglichkeit elektrischen Stromverlustes zu beseitigen; die Verbindungen waren alle sorgfältig isoliert.

Wenn ein erster grober Versuch die Brauchbarkeit der Anordnung gezeigt hatte, wurden drei sorgfältigere vorläufige Versuche ausgeführt. Nach Ablauf der jeweils erforderlichen Reaktionszeit wurde der Strom von 0·2 Ampère unterbrochen, die zwei porösen Thonzellen entfernt und die beiden Elektrolyte dekantiert. Jeder Kathodentiegel wurde gründlich abgespült und 15—18 Stunden in Wasser stehend gehalten. Zwei weitere Waschungen mit Wasser, zwei mit Alkohol und eine gründliche Trocknung bei 160° vervollständigte die Behandlung. In solchen Fällen, wo eine Spur von metallischem Silber in der dekantierten Flüssigkeit gefunden wurde, wurde dieselbe sorgfältig in einem Goochschen Tiegel gesammelt, gut gewaschen und gewogen. Es war zu beobachten, dass die bei höherer Temperatur abgesetzten Krystalle vorwiegend etwas grösser als die anderen waren, und auch, dass kein „Anodenstaub" bei 250° gebildet wurde.

Die erste von diesen Thatsachen kann lokalen Wirkungen zugeschrieben werden, die mit nicht ganz vollständiger thermischer Konstanz zusammenhängen[1]) während die zweite wahrscheinlich auf die sehr rasche Einstellung des Gleichgewichtes bei der hohen Temperatur zurückzuführen ist. So wird die von Richards und Heimrod[2]) gegebene chemische Erklärung des „Anodenstaubes" in wässerigen Lösungen gestützt; denn wenn der Anodenstaub lediglich der mechanischen Ablösung von Silberteilchen zuzuschreiben wäre, so ist kein Grund vorhanden, warum dieser Vorgang bei hohen Temperaturen nicht ebenso erfolgen sollte wie bei niederen.

Da alle aus Lösungen abgeschiedenen Krystalle etwas eingeschlossene Mutterlauge in unzugänglichen Hohlräumen versteckt[3]) enthalten, wurde

---

[1]) Gladstone und Tribe, Phil. Mag. (6) **11**, 508.

[2]) Proc. Americ. Acad. **37**, 428; Diese Zeitschr. **41**, 309 (1902).

[3]) Die Wirkung eines solchen Einschlusses kommt besonders in Betracht in der schon oben erwähnten Arbeit von Merrill.

Hosted by Google

das aus der Schmelze abgeschiedene Silber auf die Anwesenheit von Natrium- und Kaliumnitrat untersucht, indem wir dasselbe in reiner Salpetersäure auflösten, dann mittels Schwefelwasserstoff fällten, das Filtrat eindampften, den Rückstand auflösten, filtrierten, noch einmal trockneten und endlich zur Wägung brachten. Schwefelwasserstoff wurde angewandt, um den durchgängigen Gebrauch von Platingefässen zu gestatten. Die in den aus wässeriger Lösung abgeschiedenen Krystallen eingeschlossene Mutterlauge wurde zu 0·016 %, dem Durchschnittswert von vielen Bestimmungen[1]), angenommen.

Vorläufiger Vergleich.

Silber, niedergeschlagen bei 250°.				Silber, niedergeschlagen bei 20°		Differenz	
Nr.	Beobachtet	Unreinheit	Korrigiert	Beobachtet	Korrigiert	mg	%
2	0·5761 g	0·4 mg	0·5757 g	0·5758 g	0·5757 g	0·0	0·0
3	0·5942	0·2	0·5940	0·5939	0·5938	0·2	0·03
4	1·1729	1·1	1·1718	1·1720	1·1718	0·0	0·00
						Mittel	0·01

Nach diesen vorläufigen Resultaten schienen die verschiedenen Versuchsbedingungen das Gewicht des Silbers nur um 1 : 10000 zu beeinflussen, indem die höhere Temperatur einen geringen Gewichtsüberschuss lieferte.

Es war nun von Interesse festzustellen, ob diese geringe Differenz bei noch peinlicherer Versuchsausführung eine weitere Reduktion erfährt. Demgemäss wurden drei noch viel genauere Versuche ausgeführt, und zwar in einem grossen Dunkelzimmer, das während der Versuchsdauer zu keinen anderen Zwecken verwendet wurde. Schädliche Gase wurden sorgfältig ferngehalten und Staub so weit als möglich ausgeschlossen. Der Strom von 0·2 Ampère zirkulierte bei jedem Versuch nahezu zwei Stunden. Die in den Krystallen eingeschlossene Unreinheit wurde in jedem Falle genauer bestimmt; der Niederschlag aus der wässerigen Lösung wurde auf starke Rotglut erhitzt, während die Alkalinitratrückstände vollständig in Sulfat umgewandelt und mittels Chlorwasserstoff von etwaigen letzten Spuren Silber befreit wurden. Die schliesslich getrockneten Rückstände des Sulfatgemisches wogen bezw. 0·30, 0·54 und 0·32 mg. Da die Nitrate von Natrium und Kalium in molekularen Verhältnissen zugegen waren, und da die heisse Mutterlauge 10 % Silbernitrat enthielt, so entsprechen diese Werte den Korrekturbeträgen bezw. 0·39, 0·69 und 0·42 mg — Korrektionen, die unten angebracht sind.

[1]) Richards und Heimrod, Proc. Americ. Acad. **37**, 441; Diese Zeitschr. **41**, 321 (1902).

Hosted by Google

Die in dem bei gewöhnlicher Temperatur (in der Zersetzungszelle mit 20°) abgeschiedenen Silber eingeschlossene Mutterlauge musste auch in jedem Falle aufgelöstes Silbernitrat in einer Menge von etwa 0·02 mg enthalten haben, ein unwesentlicher Betrag, der dessenungeachtet der Vollständigkeit wegen unten abgezogen worden ist.

Alle Wägungen wurden nach der Substitutionsmethode an einer sehr genauen Wage mit sorgfältig korrigierten Gewichtsstücken ausgeführt, überhaupt wurden alle bei Atomgewichtsbestimmungen erforderderlichen Massregeln getroffen.

Die endgültigen Zahlen sind die folgenden:

Endgültiger Vergleich.

Silber, abgeschieden bei 260°			Silber, abgeschieden bei 20°	Differenz	
Nr.	Beobachtet	Korrigiert	Korrigiert	mg	%
5	1·14958 g	1·14919 g	1·14416 g	0·03	0·030
6	1·12264	1·12195	1·12185	0·10	0·009
7	1·10242	1·10200	1·10198	0·02	0·002
				Mittel	0·005

Die grösste Differenz ist darnach 0·1 mg, ein Betrag, nicht viel grösser als der mögliche experimentelle Fehler, während die mittlere Differenz auf 1:20000 gesunken ist. Es ist zu bemerken, dass von den sechs Versuchen (vorläufigen und endgültigen) vier überhaupt keine erkennbaren Unterschiede aufweisen. Die Abnahme der mittleren Differenz mit zunehmender Sorgfalt der Versuchsausführung macht es wahrscheinlich, dass das etwas grössere Gewicht des aus der Schmelze abgeschiedenen Silbers auf die Reduktion von Silber durch organischen Staub zurückzuführen ist, welcher sich nur schwer vollständig ausschliessen lässt. Jedoch sogar ohne diese Erklärung sind die Resultate für die gegenwärtigen Zwecke übereinstimmend genug, denn eine Genauigkeit grösser als 1:20000 wird zur Zeit in anderen physikalisch-chemischen Messungen selten erreicht.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass ein galvanischer Strom wesentlich — innerhalb 0·005% — denselben Betrag an Silber aus einer Lösung von Silbernitrat in Alkalinitraten bei 250° wie aus einer wässerigen Lösung bei 20° ausscheidet. In Verbindung mit der früheren Arbeit von Richards, Collins und Heimrod zeigt dieses Ergebnis, dass Faradays Gesetz nicht eine blosse Annäherung bedeutet, sondern dass es eher in die Klasse der genauesten und allgemeinsten Naturgesetze einzureihen ist.

Hosted by Google

Absoluter Nullpunkt des hundertteiligen Thermometers.

Von

J. A. Groshans.

Die Temperatur 0^0 Celsius sei absolut gemessen gleich y. Den Wert von y glaubt der Verfasser auf Grund der von ihm aufgestellten Theorie berechnen zu können. Wenn sich auch zur Zeit die Differenz $y - 273$ noch nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit bestimmen lässt, so soll doch im folgenden der Nachweis erbracht werden, dass y nur wenig grösser als 273 ist.

Der Wert von y lässt sich mit Hilfe der beobachteten Schmelz- und Siedepunkte chemischer Verbindungen berechnen. Wie der Verfasser gezeigt hat, können die absoluten Siedepunkte Tsd chemischer Verbindungen als Funktion ihrer Molekulargewichte A und Densitätszahlen[1]) B dargestellt werden, und zwar in der Form:

$$Tsd = \text{Konst.} \sqrt{xsd \frac{A}{B}},$$

wo die Grössen xsd einfache Zahlen sind, die sich innerhalb jeder homologen Serie regelmässig ändern. Da für Wasser $xsd = 5$, $A = 18$ und $B = 3$ ist, so ergiebt sich unter Zugrundelegung von $y = 273$ für die Konstante der Wert Konst. $= 27{\cdot}8018$.

Die Tabelle 1 zeigt, wie gut z. B. für die Fettsäuren die beobachteten und die nach der obigen Gleichung berechneten Siedepunkte übereinstimmen.

In nebenstehender Tabelle 1 betragen die Differenzen zwischen den ersten vier xsd stets 1·375 oder $1\,{}^3/_8$, worauf drei gleiche Differenzen zu 1·25 oder $1\,{}^2/_8$ folgen; von der Önanthsäure an werden die xsd ganze Zahlen und nehmen regelmässig um 1 zu. Man darf indessen nicht meinen, dass auch bei anderen Serien die xsd stets um Vielfache von $^1/_8$ wachsen. In der folgenden Tabelle 2, die nach Ansicht des Verfassers lauter nahe verwandte Körper enthält, sind z. B. alle xsd Vielfache von $^1/_9$.

---

[1]) Betreffs Bedeutung der Densitätszahlen vergl. man J. A. Groshans, Diese Zeitschr. **38**, 163 (1901).

Hosted by Google

Tabelle 1.

Normale Fettsäuren.

Namen	Formel	$\frac{A}{B}$	xsd	Differenz der xsd	Berechneter Siedepunkt $tsd = Tsd - 273$	Beobachtetes tsd	Beobachter
Ameisensäure	CH_2O_2	46/5	$2\frac{1}{8}$		99·855	99·4	*Landolt*
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60/8	$3\frac{4}{8}$	$1\frac{3}{8}$	117·093	117·1	*Petterson*
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	74/11	$4\frac{7}{8}$	$1\frac{3}{8}$	139·951	140	*Dumas*
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	88/14	$6\frac{2}{8}$	$1\frac{3}{8}$	163·885	163—164	*Pierre*
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	102/17	$7\frac{4}{8}$	$1\frac{2}{8}$	183·830	185·4	*Zander*
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	116/20	$8\frac{6}{8}$	$1\frac{2}{8}$	203·984	204·5	*Zander*
Önanthsäure	$C_7H_{14}O_2$	130/23	10	$1\frac{2}{8}$	223·922	223—224	*Franchimont*
Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$	144/26	11	1	237·690	238	*Perrot*
Pelargonsäure	$C_9H_{18}O_2$	158/29	12	1	251·714	253	*Franchimont*
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	172/32	13	1	265·794	264	*Fischer*

Tabelle 2.

Namen	Formel	$\frac{A}{B}$	xsd	tsd berechnet	tsd beobachtet	Beobachter
Stickoxyd	NO	30/4	$\frac{1}{3}$	— 152·615	— 153	*Olszewski*
Stickstoffdioxyd	N_2O_4	92/10	$1\frac{1}{3}$	22·345	22	*Péligot*
Stickstoffoxychlorür	$NOCl$	65·5/8	$1\frac{1}{3}$	— 10·159	— 8	*Tilden*
Stickstoffoxybromür	$NOBr$	110/13	$1\frac{1}{3}$	— 1·362	— 2	*Landolt*
Nitrylchlorür	NO_2Cl	81·5/9	$1\frac{2}{9}$	5·460	5	*Odet* und *Vignon*
Salpetersäureanhydrid	N_2O_5	108/11	$1\frac{1}{3}$	42·090	40—45	*Deville*
Stickstoffoxydul	N_2O	44/7	$1\frac{1}{9}$	— 88·793	—87·96	*Regnault*

Ähnlich wie die Siedepunkte können die absoluten Schmelzpunkte Tsm nach der Gleichung:

$$Tsm = 30{\cdot}4277 \, \frac{A}{B} \sqrt[4]{xsm}$$

berechnet werden.

Die Berechnung von y beruht auf dem Vergleich des Siede- resp. Schmelzpunktes des Wassers, welche die beiden Fixpunkte der Celsiusskala liefern, mit den Siede-, resp. Schmelzpunkten anderer Körper. Die dem Wasser zugehörigen Grössen mögen mit dem Index aq (von *aqua*), diejenigen des zu vergleichenden Körpers mit dem Index cps (von *corpus*) versehen werden. Der Kürze wegen sollen noch die neuen Zeichen D und E eingeführt werden; es sei:

$$D = \frac{A}{B} \sqrt{xsd} \quad \text{und} \quad E = \frac{D_{cps}}{D_{aq}}.$$

Nun ist:

$$\frac{Tsd_{cps}}{Tsd_{aq}} = \frac{y + tsd_{cps}}{y + tsd_{aq}} = \frac{\text{Konst. } D_{cps}}{\text{Konst. } D_{aq}} = E,$$

Hosted by Google

$$\frac{y + tsd_{cps}}{y + 100} = E,$$

woraus folgt:

$$y = \frac{100E - tsd_{cps}}{1 - E}.$$

Es ergiebt sich z. B. für die Propionsäure der Tabelle 1:

$tsd_{cps} = 140$, $E = 1{\cdot}10711$ und $y = 273{\cdot}45$;

für die Buttersäure (Tabelle 1):

$tsd_{cps} = 164$, $E = 1{\cdot}17127$ und $y = 273{\cdot}68$;

für die Caprylsäure (Tabelle 1):

$tsd_{cps} = 238$, $E = 1{\cdot}36914$ und $y = 273{\cdot}84$;

für das Stickoxyd (Tabelle 2):

$tsd_{cps} = -153$, $E = 0{\cdot}322749$ und $y = 273{\cdot}57$.

Mittels der Schmelzpunkte berechnet sich y folgendermassen:

$$Dsm = \frac{A}{B}\sqrt[4]{xsm}, \qquad Esm = \frac{Dsm_{cps}}{Dsm_{aq}}, \qquad xsm_{aq} = 5,$$

$$\frac{Tsm_{cps}}{Tsm_{aq}} = \frac{y + tsm_{cps}}{y + tsm_{aq}} = \frac{\text{Konst.}_{sm}\, Dsm_{cps}}{\text{Konst.}_{sm}\, Dsm_{aq}} = Esm,$$

$$\frac{y + tsm_{cps}}{y} = Esm,$$

$$y = \frac{tsm_{cps}}{Esm - 1}.$$

So ist z. B. für Quecksilber Hg:

$A = 200$, $B = 26$, $xsm = 1$

$tsm_{cps} = -39$ (von Person beobachtet)

$Esm = 0{\cdot}857359$ und $y = 273{\cdot}41$.

Es hat also ergeben:

Propionsäure, $C_3H_6O_2$	y ber. $= 273{\cdot}45$
Buttersäure, $C_4H_8O_2$	273·68
Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$	273·84
Stickoxyd, NO	273·57
Quecksilber, Hg	273·41
	Mittel $y = 273{\cdot}59$

Diese fünf Bestimmungen von y sollten nur lehren, in welcher Weise die beiden Gleichungen:

$$y = \frac{100E - tsd_{cps}}{1 - E} \qquad \text{und} \qquad y = \frac{tsm_{cps}}{Esm - 1}$$

benutzt werden können, und es wahrscheinlich machen, dass man im stande sein wird, mit Hilfe der beiden Formeln den wahren Wert von y zu berechnen, sobald hinreichend genaue Bestimmungen von Schmelz- und Siedepunkten ausgeführt sind.

Scheveningen, im November 1902.

Hosted by Google

Kryoskopische Notizen.

Von

K. Auwers.

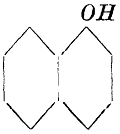
(Mit 1 Figur im Text.)

1. Über den kryoskopischen Charakter von Naphtolen.

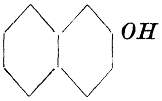
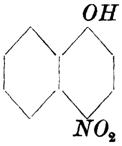
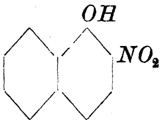
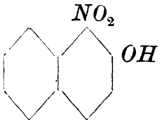
Nach Versuchen von **E. Gierig.**

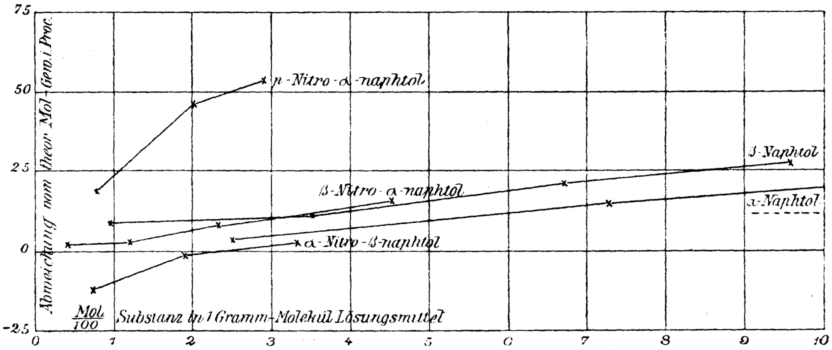
Kryoskopische Bestimmungen an Derivaten des Naphtalins liegen bis jetzt nur vereinzelt vor. Wenn auch zu erwarten war, dass sich Naphtole in ihrem kryoskopischen Verhalten den einkernigen Phenolen anschliessen würden, so war es doch nicht zweifellos, ob in dem grösseren Molekül beispielsweise ein Parasubstituent dieselbe Wirkung ausüben würde, wie in dem kleineren Molekül der Phenole. Auch konnte die verschiedene Stellung des Hydroxyls in den beiden isomeren Reihen der α- und β-Naphtole einen gewissen Einfluss ausüben.

Aus diesen Gründen sind die folgenden Versuche mit einigen einfachen Naphtolen ausgeführt worden. Als Lösungsmittel wurde p-Dibrombenzol benutzt, das für die Untersuchung kryoskopischer Anomalien besonders zu empfehlen ist, da es die meisten Substanzen reichlich löst und dabei ein hohes Anomalisierungsvermögen besitzt. Dass auch seine Depressionskonstante verhältnismässig hoch ist — $K = 124$ —, ist ein weiterer Vorzug.

g-Lösungsmittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
1. α-Naphtol,  $= C_{10}H_8O = 144$.						
10·0	0·1506	1·255	1·51	2·47	149	3·3
„	0·4412	3·305	4·41	7·23	166	14·9
„	0·6376	4·545	6·38	10·45	174	20·8

Hosted by Google

g-Lösungs-mittel	g-Substanz	Beobachtete Erniedrigung	g-Substanz auf 100 g Lösungsmittel	$\frac{\text{Mol}}{100}$ Substanz auf 1 g-Mol Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.	Abweichung vom theoret. Mol.-Gew. in Prozenten
2. β-Naphtol,  $= C_{10}H_8O = 144$.						
15·0	0·0902	0·473	0·60	0·98	158	9·4
„	0·3211	1·655	2·15	3·51	160	11·4
„	0·6131	2·898	4·10	6·70	175	21·5
„	0·8765	3·935	5·84	9·58	184	27·9
3. p-Nitro-α-naphtol,  $= C_{10}H_7O_3N = 189$.						
15·0	0·0904	0·332	0·60	0·75	225	19·1
„	0·2429	0·724	1·62	2·02	277	46·7
„	0·3473	0·984	2·32	2·89	292	54·4
4. β-Nitro-α-naphtol,  $= C_{10}H_7O_3N = 189$.						
15·0	0·0472	0·202	0·32	0·39	193	2·2
„	0·1459	0·618	0·97	1·21	195	3·3
„	0·2773	1·119	1·85	2·31	205	8·4
„	0·5427	2·054	3·62	4·52	218	15·5
5. α-Nitro-β-naphtol,  $= C_{10}H_7O_3N = 189$.						
15·0	0·0829	0·410	0·55	0·69	167	— 11·6
„	0·2258	0·990	1·50	1·88	189	— 0·2
„	0·3751	1·600	2·50	3·12	194	+ 2·5



Ein wesentlicher Unterschied scheint, wie die Figur lehrt, zwischen α- und β-Naphtolen nicht zu bestehen, denn die beiden Stammsubstanzen sind ungefähr gleich schwach abnorm. Eine orthoständige Nitrogruppe übt keinen sonderlichen Einfluss aus, dagegen steigert eine Nitrogruppe in Parastellung die kryoskopische Anomalie wie bei den einkernigen Phenolen wesentlich.

2. p-Azoxyanisol als kryoskopisches Lösungsmittel.

Nach Versuchen von **E. Gierig**.

Gemeinsam mit H. M. Smith habe ich früher[1]) festzustellen gesucht, ob sich das *p*-Azoxyanisol als Lösungsmittel für kryoskopische Zwecke eigene. Es war von Schenck[2]) wegen seiner abnorm hohen Depressionskonstante hierfür empfohlen worden, doch schwankte der Wert für diese Grösse sowohl bei den Schenckschen, wie bei den Smithschen Versuchen so stark, dass die Verwendbarkeit dieses Mittels fraglich erschien.

Neuere Bestimmungen, die Herr Gierig an sechzehn verschiedenen Substanzen angestellt hat, haben leider kein besseres Ergebnis geliefert. Wieder berechnen sich aus den einzelnen Versuchsreihen äusserst verschiedene Werte für die molekulare Depression, und zwar auch dann, wenn Lösungen von Körpern aus ein und derselben Gruppe untersucht wurden. Meist bewegen sich die gefundenen Werte für K zwischen 500 und 700, doch ergeben sich aus manchen Versuchsreihen Zahlen, die selbst noch ausserhalb dieser weiten Grenzen liegen. Für praktische kryoskopische Zwecke lässt sich somit das *p*-Azoxyanisol nicht verwerten.

Von der Wiedergabe der einzelnen Versuche kann daher hier abgesehen werden; sie finden sich in der Gierigschen Dissertation zusammengestellt[3]).

3. Berichtigung.

In meine, gemeinsam mit M. Dohrn ausgeführte Arbeit[4]) über die Konstitution der Säureamide hat sich beim Druck ein Fehler eingeschlichen, der in der ganzen Arbeit wiederkehrt und daher nachträglich an dieser Stelle verbessert werden möge. In sämtlichen Tabellen dieser Veröffentlichung muss es in der fünften Spalte des Kopfes statt „1 g Mol Lösungsmittel“ „100 g Lösungsmittel“ heissen, wie es auch richtig auf den zu diesen Tabellen gehörigen Figuren angegeben ist.

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 58 (1900). [2]) Diese Zeitschr. **25**, 337 (1898); **27**, 167 (1898); **28**, 280 (1899). [3]) Greifswald 1901, S. 34. [4]) Diese Zeitschr. **30**, 529 (1899).

Greifswald, Chemisches Institut.

Hosted by Google

Bemerkung zu einer Mitteilung des Herrn H. C. Bijl über Kadmiumamalgame.

Von

W. Jaeger.

(Mitteilung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

In Band **41,** Seite 641 dieser Zeitschrift hat Herr H. C. Bijl eine eingehende Untersuchung über Kadmiumamalgame veröffentlicht, welche die von mir früher mitgeteilten Beobachtungen[1]) über diese Amalgame bestätigt und erweitert, sowie vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus näher beleuchtet. Bei Zimmertemperatur zeigen die Amalgame mit einem Gehalt von etwa 5 bis zu 14 Gewichtsprozenten Kadmium die gleiche, zeitlich konstante elektromotorische Kraft[2]), während konzentriertere Amalgame Umwandlungen unterliegen, so dass speziell das früher in der Reichsanstalt zu Kadmiumelementen verwendete Amalgam mit 14·3 Gewichtsprozenten Kadmium in der Nähe von 0° mitunter zu einem unregelmässigen Verhalten der Elemente Anlass gab. Diese Umwandlung des Amalgams, auf die zuerst Herr E. Cohen hingewiesen hatte[3]), wird vom Verf. näher untersucht, und es ergiebt sich weiter aus seinen Darlegungen, dass Amalgam mit etwa 12 und 13 Gewichtsprozenten Kadmium für die Elemente unbedenklich zu verwenden sind, da bei diesen keine Umwandlungserscheinungen mehr auftreten.

Hierzu möchte ich nun ergänzend bemerken, dass die Wahl des 14·3%igen Amalgams früher rein zufällig erfolgt ist, und dass ich später auf Grund meiner eben erwähnten Mitteilung über Kadmiumamalgame (l. c. S. 110) empfohlen habe, für die Elemente verdünntere Amalgame zu verwenden. Nach der Mitteilung des Herrn Cohen über die Umwandlung des 14·3%igen Amalgams, welche die Unbrauchbarkeit der Elemente zur Folge haben sollte, ist ferner von Herrn Lindeck und mir das Verhalten der Elemente mit verdünnteren Amalgamen (12 und 13% *Cd*) eingehend untersucht worden. Diese Elemente

---

[1]) Das elektromotorische Verhalten von Kadmiumamalgam verschiedener Zusammensetzung: Wied. Ann. **65,** 106 (1898).

[2]) Bei anderen Temperaturen werden die Konzentrationsgrenzen etwas verschoben.

[3]) E. K. des Westonelements. Bemerkung zu einer Arbeit des Herrn W. Marek: Drudes Ann. **2,** 863 (1900) und: Die Metastabilität des Weston-Kadmiumelements und dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement: Diese Zeitschr. **34,** 621 (1900).

Hosted by Google

haben sich vollkommen bewährt, worüber verschiedentlich berichtet worden ist[1]). Es wurde hierdurch der Beweis erbracht, dass unter Beachtung dieser Gesichtspunkte von einem unregelmässigen Verhalten der Westonschen Elemente nicht mehr geredet werden kann. Daher sollte Verf. auch nicht von einem Streit zwischen Herrn E. Cohen und mir sprechen, den er durch seine Untersuchungen über Amalgame entscheiden will. Die Umwandlung des 14·3%igen Amalgams ist von uns niemals angezweifelt worden, wir haben vielmehr schon darauf hingewiesen, dass durch Verwendung eines etwas schwächeren Amalgams die ganze Frage über die Stabilität des Westonschen Elements beseitigt wird.

Früher sind bekanntlich die an manchen Westonschen Elementen unterhalb der Zimmertemperatur beobachteten Unregelmässigkeiten auf eine angebliche Umwandlung des Kadmiumsulfats ($CdSO_4$, $^8/_3$ H_2O) zurückgeführt worden[2]), die aber, wie später gezeigt wurde, nicht die Ursache sein kann[3]) und überhaupt in hohem Masse problematisch ist[4]).

Da trotzdem die Arbeit des Herrn Bijl vielleicht den Schein erwecken kann, dass infolge des Verhaltens des Kadmiumamalgams die Westonschen Elemente nur mit Vorsicht zu benutzen sind (Verf. korrigierte seine Westonschen Elemente nach einem Clarkschen Element und hält sie in einem Thermostaten auf 25°, l. c. S. 659), so möchte ich hier nochmals ausdrücklich betonen, dass die von Herrn Lindeck und mir zusammengesetzten Westonschen Elemente mit Amalgamen von 12 und von 13% *Cd* (loc. cit.) keinerlei Unregelmässigkeiten beim Abkühlen zeigen und sich als einwandsfreie Normalelemente vollkommen bewährt haben.

---

[1]) W. Jaeger und St. Lindeck, Drudes Ann. **3**, 366 (1900) und Diese Zeitschr. **35**, 98 (1900). — W. Jaeger, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **20**, 317 (1900) und Drudes Ann. **4**, 123 (1901). — W. Jaeger und St. Lindeck, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **21**, 33 (1901) und Drudes Ann. **5**, 1 (1901), sowie ein Auszug aus dieser letzten ausführlichen Mitteilung in Dieser Zeitschr. **37**, 641 (1901). Vergl. auch die letzten Thätigkeitsberichte der Physik.-Techn. Reichsanstalt in der Zeitschrift für Instrumentenkunde.

[2]) Th. Kohnstamm und E. Cohen, Physik. Studien am Normalelement von Weston: Wied. Ann. **65**, 344 (1898). — H. T. Barnes, On the Weston cell as a transition cell etc.: Journ. of phys. Chemistry **4**, 339 (1900).

[3]) W. Jaeger, Über die Unregelmässigkeiten Westonscher Kadmiumelemente mit 14·3%igem Amalgam in der Nähe von 0°: Zeitschr. f. Instrumentenkunde **20**, 317 (1900) und Drudes Ann. **4**, 123 (1901).

[4]) H. v. Steinwehr, Die angebliche Umwandlung des Kadmiumsulfats ($CdSO_4$, $^8/_3 H_2O$): Drudes Ann. **9**, 1046 (1902).

Charlottenburg, Dezember 1902.

Hosted by Google

Bericht der internationalen Atomgewichts-Kommission nebst Bemerkungen von W. Ostwald.

1. Bericht.

Im Jahre 1900 wurde eine internationale Atomgewichts-Kommission ins Leben gerufen, die sich aus mehr als fünfzig Vertretern von chemischen Gesellschaften und anderen gelehrten Vereinigungen zusammensetzte. Da jedoch der auf den brieflichen Verkehr angewiesene Meinungsaustausch bei dieser grossen Zahl der Mitglieder eine unliebsame Erschwerung und Verzögerung erleiden musste, so wurde durch die grosse Kommission mittels Wahl eine nur aus drei Vertretern bestehende engere Atomgewichts-Kommission ernannt, die sich nunmehr die Ehre giebt, in Nachstehendem ihre Vorschläge zu unterbreiten.

Über die grundlegende Frage der Basis der Atomgewichte eine bestimmte und förmliche Entscheidung zu fällen, erscheint unthunlich. Die Atomgewichts-Kommission der Deutschen chemischen Gesellschaft hatte sich zwar für die Sauerstoffnorm entschieden, aber dieser Vorschlag fand neben lebhafter Unterstützung auch ernstlichen Widerspruch. In der That erscheinen, wenn man die abgegebenen Einzelstimmen zählt, die Ansichten über diese Frage annähernd gleichmässig zwischen „für“ und „wider“ geteilt, und schon ist eine polemische Litteratur von fast erschreckendem Umfange darüber entstanden. Die Annahme einer der beiden Normen, Sauerstoff oder Wasserstoff, lässt sich daher nicht wohl erzwingen, und für die nächste Zeit werden beide noch nebeneinander in Anwendung bleiben. Die Erfahrung muss hier entscheiden; schliesslich wird diejenige Norm, die den Anforderungen der chemischen und physikalischen Forschung am gleichmässigsten gerecht wird, den Sieg davontragen, und die andere kommt nach und nach ausser Gebrauch.

Einstweilen ist es von Wichtigkeit, dass für die einzelnen Atomgewichte die wahrscheinlichsten Werte namhaft gemacht und die Tabellen jede in sich konsequent ausgestaltet werden. Eine solche Tabelle wurde bereits durch unsere geehrten Vorgänger ausgearbeitet, und in

Hosted by Google

ihrer Durchsicht und Verbesserung gemäss dem Fortschreiten unserer Wissenschaft dürfte unsere eigentliche Aufgabe bestehen.

Um unsere Arbeit möglichst allgemein nutzbar zu machen, haben wir eine Tabelle der Atomgewichte zusammengestellt, in welcher beide Normen vertreten sind. Sie stimmt in den meisten Einzelheiten mit der durch die Kommission der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Beginn des Jahres 1902 veröffentlichten[1]) überein. Einige Änderungen jedoch erachteten wir aus den nachstehend kurz angeführten Gründen für angezeigt.

Antimon. Diese neueste Tabelle der genannten Kommission führt den von Cooke aus seinen Analysen des Antimonbromids abgeleiteten Wert $Sb = 120$[2]) auf. Da jedoch hierbei die Bestimmungen von Cooke und von Schneider aus dem Ammontrisulfid, sowie die neueren Arbeiten von Friend und Smith nicht zur Geltung gelangen, so können über die Richtigkeit dieser Zahl immerhin noch Zweifel obwalten, und wir empfehlen daher die vorläufige Annahme des Mittelwertes $Sb = 120{\cdot}2$.

Germanium. Die Zahl 72·5 steht mit Winklers Bestimmungen besser im Einklang als die früher angenommene $Ge = 72$.

Lanthan. Im Laufe des Jahres 1902 erschienen zwei neue Bestimmungen dieses Atomgewichts. Nach Jonas ist $La = 138{\cdot}77$, während Brauner und Pavlicek $La = 139{\cdot}04$ fanden. Beide Untersuchungen sind mit grossem Geschick und vieler Sorgfalt ausgeführt, und jede dürfte der anderen gegenüber einige Vorzüge besitzen. Es empfiehlt sich daher, als sichersten Wert das Mittel aus beiden mit $La = 138{\cdot}9$ anzunehmen. Diese Zahl beeinflusst natürlich auch unser Urteil hinsichtlich des Atomgewichts des Ceriums, und wir behalten die Braunersche Zahl $Ce = 140$ trotz der von anderen Beobachtern gefundenen niedrigeren Werte bei.

Palladium. Das Atomgewicht dieses Metalls ist immer noch etwas zweifelhaft. Da die besten Bestimmungen Werte ergeben, die zwischen 106 und 107 schwanken, so wurde vorläufig das Mittel mit $Pd = 106{\cdot}5$ angenommen.

Quecksilber. Indem wir hier sämtliche Bestimmungen berücksichtigen und namentlich den neuesten Messungen von Hardin grosses Gewicht zuerkennen, halten wir den Wert $Hg = 200{\cdot}0$ für den zur Zeit bestverbürgten.

---

[1]) Als Beilage zu Heft 1 der Ber. d. d. chem. Ges. **35** (1902).

[2]) Bezogen auf $O = 16$, wie auch die übrigen hier angeführten Werte.

Hosted by Google

Radium. Dieses Element erscheint in der Tabelle zum erstenmal. Vermutlich weicht der von Madame Curie gefundene Wert $Ra = 225$ nicht allzuweit von der Wahrheit ab.

Selen. Nach den Untersuchungen von Lenher und nach den neuesten Bestimmungen von Jul. Meyer erscheint der frühere Wert $Se = 79{\cdot}1$ als zu niedrig; unter gebührender Berücksichtigung der neueren Messungen setzen wir $Se = 79{\cdot}2$.

Uran. Nach der neuesten Untersuchung von Richards und Merigold ist das Atomgewicht des Urans $U = 238{\cdot}5$.

Wasserstoff. In der auf die Sauerstoffnorm bezogenen Tabelle erhielt der Wasserstoff bisher den Wert $H = 1{\cdot}01$. Die Zahl 1·008 ist jedoch immerhin genauer, und die Abweichung bei 1·01 zu gross, um letzteren Wert dauernd beizubehalten. Jede Zahl sollte mit der letzten bedeutsamen Dezimale aufgeführt werden.

Zinn. Die Bestimmungen von Bongartz und Classen, die wohl als die besten gelten können, führen auf $Sn = 119{\cdot}0$; der früher angenommene Wert 118·5 ist fast sicher zu niedrig.

Zirkonium. Hier dürfte der Wert $Zr = 90{\cdot}6$ der wahrscheinlichste sein.

Eine vollständige, mit den vorstehenden Änderungen versehene Tabelle der Atomgewichte folgt unten[1]).

1903.
Internationale Atomgewichte.

		$O = 16$			$O = 16$
Aluminium	*Al*	27·1	Gallium	*Ga*	70
Antimon	*Sb*	120·2	Germanium	*Ge*	72·5
Argon	*A*	39·9	Gold	*Au*	197·2
Arsen	*As*	75·0	Helium	*He*	4
Baryum	*Ba*	137·4	Indium	*In*	114
Beryllium	*Be*	9·1	Iridium	*Ir*	193·0
Blei	*Pb*	206·9	Jod	*J*	126·85
Bor	*B*	11	Kalium	*K*	39·15
Brom	*Br*	79·96	Kobalt	*Co*	59·0
Kadmium	*Cd*	112·4	Kohlenstoff	*C*	12·00
Cäsium	*Cs*	133	Krypton	*Kr*	81·8
Calcium	*Ca*	40·1	Kupfer	*Cu*	63·6
Cerium	*Ce*	140	Lanthan	*La*	138·9
Chlor	*Cl*	35·45	Lithium	*Li*	7·03
Chrom	*Cr*	52·1	Magnesium	*Mg*	24·36
Eisen	*Fe*	55·9	Mangan	*Mn*	55·0
Erbium	*Er*	166	Molybdän	*Mo*	96·0
Fluor	*F*	19	Natrium	*Na*	23·05
Gadolinium	*Gd*	156	Neodym	*Nd*	143·6

[1]) Die auf $H = 1$ bezogene Tabelle ist hier fortgelassen; vergl. die Schlussbemerkungen. *W. O.*

Hosted by Google

		$O = 16$			$O = 16$
Neon	*Ne*	20	Stickstoff	*N*	14·04
Nickel	*Ni*	58·7	Strontium	*Sr*	87·6
Niobium	*Nb*	94	Tantal	*Ta*	183
Osmium	*Os*	191	Tellur	*Te*	127·6
Palladium	*Pd*	106·5	Terbium	*Tb*	160
Phosphor	*P*	31·0	Thallium	*Tl*	204·1
Platin	*Pt*	194·8	Thorium	*Th*	222·5
Praseodym	*Pr*	140·5	Thulium	*Tu*	171
Quecksilber	*Hg*	200·0	Titan	*Ti*	48·1
Radium	*Ra*	225	Uran	*U*	238·5
Rhodium	*Rh*	103·0	Vanadin	*V*	51·2
Rubidium	*Rb*	85·4	Wasserstoff	*H*	1·008
Ruthenium	*Ru*	107·7	Wismut	*Bi*	208·5
Samarium	*Sa*	150	Wolfram	*W*	184·0
Sauerstoff	*O*	16·00	Xenon	*X*	128
Scandium	*Sc*	44·1	Ytterbium	*Yb*	173·0
Schwefel	*S*	32·06	Yttrium	*Y*	89·0
Selen	*Se*	79·2	Zink	*Zn*	65·4
Silber	*Ag*	101·93	Zinn	*Sn*	119·0
Silicium	*Si*	28·4	Zirkonium	*Zr*	90·6

Indem wir so dem uns von der grossen internationalen Kommission erteilten Auftrage entsprechen, thun wir dies in der Überzeugung, dass die erforderliche rasche und bestimmte Führung der Verhandlungen und Erledigung der Geschäfte nur dann erreicht werden kann, wenn diese einem verhältnismässig kleinen Arbeitsausschuss übertragen werden. Zur Erreichung unseres Zieles bedürfen wir jedoch der Mitwirkung und Unterstützung von seiten unserer Kollegen. Wir ersuchen daher sie, sowie alle anderen Fachgenossen, die den Untersuchungen über Atomgewichte Interesse entgegenbringen, uns mit ihrer Kritik und ihren Ratschlägen zu unterstützen. Namentlich bitten wir auch, alle Veröffentlichungen auf diesem Gebiete uns (wenn möglich in drei Abdrücken) zukommen zu lassen, damit nichts Wesentliches übersehen wird. Nur bei solcher Mithilfe dürfen wir einen befriedigenden Erfolg unserer Thätigkeit erhoffen.

Die Kommission:

F. W. Clarke. T. E. Thorpe. K. Seubert.

Dezember 1902.

2. Bemerkungen.

Zu dem vorstehenden Berichte sind einige Bemerkungen zu machen, die um so weniger unterdrückt werden sollen, als es sich hier um eine ernste, ja schmerzliche Angelegenheit handelt.

Die aus den Herren Clarke, Thorpe und Seubert bestehende Kommission ist der Arbeitsausschuss der grossen internationalen Kom-

Hosted by Google

mission, welche sich auf Anregung der Kommission der Deutschen chemischen Gesellschaft gebildet hat, und deren Zusammensetzung aus dem zweiten Berichte der letzteren (Ber. **33**, 1847, 1900) ersichtlich ist. Die grosse Kommission ist bereits wirksam gewesen und hat insbesondere über die Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte eine Abstimmung ihrer Mitglieder herbeigeführt. Das Ergebnis dieser Abstimmung findet sich a. a. O., Seite 1878 verzeichnet; es hatten sich vierzig Stimmen für $O = 16$, sieben Stimmen für $H = 1$ und zwei Stimmen für beide Grundlagen ausgesprochen. Der Arbeitsausschuss hatte also in dieser Beziehung einen unzweideutigen Beschluss auszuführen, nämlich die Tabelle für $O = 16$ herauszugeben; statt dessen hat er das gethan, wofür von den neunundvierzig abgegebenen Stimmen nur zwei sich ausgesprochen hatten, nämlich die Tabellen für beide Grundlagen berechnet und herausgegeben.

Wenn ein so auffallendes Zuwiderhandeln gegen einen legal gefassten und durch eine so grosse Majorität gestützten Beschluss seitens eines ausführenden Organs vorliegt, so fragt man sich naturgemäss, wodurch dies bedingt worden ist, und welche Autorisation sich dieses Organ für sein ausserordentliches Vorgehen verschafft hat. Beide Fragen lassen sich aus dem vorliegenden Material nicht genügend, bez. gar nicht beantworten. Liest man den zugehörigen zweiten Absatz des vorstehenden Berichtes nach, so stösst man auf lauter Unbegreiflichkeiten. Schon die in den Eingangsworten liegende Voraussetzung, dass die Arbeitskommission überhaupt eine Entscheidung in der Frage der Grundlage zu fällen habe, widerspricht der Sachlage, denn die grosse internationale Kommission, in deren Auftrag der Ausschuss arbeitet, hat diese Entscheidung bereits getroffen. Dass dies geschehen ist, wird aber verschwiegen und dafür nur das Ergebnis einer wesentlich auf Deutschland beschränkten privaten Umfrage als bestimmend für das eigenmächtige Vorgehen des Arbeitsausschusses hingestellt. Ebenso ist die Behauptung, dass für die nächste Zeit wohl beide Rechnungsweisen in Anwendung bleiben werden, im Widerspruch mit den Thatsachen. Sieht man die chemische Litteratur daraufhin durch, so findet man Konsequenz nur bei den Vertretern von $O = 16$; die Vertreter von $H = 1$ rechnen zum allergrössten Teile, wie man sich aus der Rückberechnung der bei ihren Analysen angegebenen theoretischen Werte leicht überzeugen kann, noch nach alter Weise $O = 16$ und $H = 1$ gleichzeitig. Wo es auf die Absolutwerte ankommt, z. B. bei thermochemischen Zahlen oder den Konstanten für die Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrier- oder Siedemethode, werden die auf $O = 16$ bezogenen

Hosted by Google

Konstanten angewendet, wie ich es insbesondere bei einem der geräuschvollsten Vertreter von $H = 1$ wiederholt habe beobachten können.

Nun wird man aber vielleicht annehmen, dass der Arbeitsausschuss der internationalen Kommission, um sich die Berechtigung für sein Vorgehen zu sichern, sich mit seinem Auftraggeber, der grossen internationalen Kommission, ins Vernehmen gesetzt hat. Dies ist in keiner Weise der Fall gewesen; es hat vielmehr mit den Mitgliedern derselben überhaupt kein Verkehr in der ganzen Sache stattgefunden, insbesondere sind die Beschlüsse des Arbeitsausschusses vor ihrer Veröffentlichung den Mitgliedern der Kommission nicht einmal zur Kenntnisnahme mitgeteilt worden. Trotzdem bezeichnet der Arbeitsausschuss seinen unter Ausschluss der internationalen Kommission hergestellten Bericht ausdrücklich als den der internationalen Atomgewichts-Kommission!

Die Handlungsweise des Ausschusses erweist sich hierdurch als ein Akt unerhörter Willkür, gegen den ich als Mitglied der internationalen Atomgewichts-Kommission Protest erhebe.

Dass die Beschlüsse des Ausschusses nicht, wie es sich gehörte, in Deutschland zuerst von der Deutschen chemischen Gesellschaft veröffentlicht worden sind, sondern zuerst in der „Zeitschrift für angewandte Chemie", sodann viel später in der „Zeitschrift für anorganische Chemie" und erst ganz zuletzt in den „Berichten" erschienen, während das für die Zeitschrift für physikalische Chemie bestimmte Exemplar entweder überhaupt nicht abgeschickt oder nicht angelangt ist, sei zur Kennzeichnung der Geschäftsführung des Ausschusses nur kurz erwähnt.

W. Ostwald.

Hosted by Google

Referate.

134. Die spezifische Wärme von Lösungen. III. Eine Form des Pfaundlerschen Kalorimeters von William Francis Magie (Phys. Review **14**, 193—203. 1902). Die Abhandlung beschreibt in allen Einzelheiten die Konstruktion, Behandlungsweise, die nötigen Korrektionen und Konstanten eines Kalorimeters vom Pfaundlerschen Typus, in welchem die Lösung und das reine Lösungsmittel in vollständig gleichen Silbergefässen mittels isolierter Spiralen von gleichem Widerstand durch denselben Strom geheitzt werden und die Temperatursteigerung jeder Flüssigkeit notiert wird. Einige mit $^1/_{200}$-molarer Milchzuckerlösung erhaltene Resultate werden mitgeteilt. *A. A. Noyes.*

---

135. Über die spezifische Wärme unterkühlten Wassers von H. T. Barnes und H. Lester Cooke (Phys. Review **15**, 65—72. 1902). Zwei gleiche Wassermengen, von denen eine auf eine Temperatur zwischen —3·3 und —5·6° unterkühlt und die andere auf eine genau bestimmte Temperatur in der Nähe von 40° erhitzt wurde, wurden in einem leeren Kalorimeter vermischt und die resultierende Temperatur beobachtet. Aus diesen Versuchen wurden die Werte für die spezifische Wärmekapazität bei Temperaturen unter 0° berechnet; es wurde gefunden, dass dieselben mit denen, die sich aus der Kurve zwischen 0 und 100° extrapolieren lassen, gut übereinstimmen. Die adoptierten Werte für —5 und 0° sind, ausgedrückt durch die auf 16° bezogene Einheit, resp. 1·0158 und 1·0094.

A. A. Noyes.

---

136. I. Oberflächenspannung an der Berührungsfläche zweier Flüssigkeiten experimentell bestimmt durch die Methode der Kräuselungen; II. Viskosität von Flüssigkeiten bestimmt durch Messung von Kapillarwellen von Floyd R. Watson (Phys. Review **12**, 257—278. 1901; **15**, 20—38. 1902). Wegen Beschreibung des Apparates, der gebrauchten Methoden und der Theorie derselben, muss auf die Originalarbeiten verwiesen werden. In der ersten Arbeit werden Werte für die Oberflächenspannung (auf 0° reduziert) des Wassers, Quecksilbers, Petroleums, Benzins und für die Oberflächenspannung an der gemeinschaftlichen Grenze zwischen Wasser und Quecksilber, Alkohol und Quecksilber, Wasser und Benzin, und Wasser und Petroleum mitgeteilt.

Einige der Resultate werden durch andere Methoden kontrolliert. In der zweiten Arbeit werden die Oberflächenspannung und die Oberflächenzähigkeit von Wasser, Quecksilber und acht organischen Flüssigkeiten bestimmt. Die Oberflächenzähigkeit hat wesentlich dieselben Werte wie die durch andere Methoden gemessene innere Zähigkeit. *A. A. Noyes.*

Hosted by Google

Studien über Koppelung chemischer Vorgänge. I.

Von

N. Schilow.

(Mit 11 Figuren im Text.)

Die Abhandlungen von Manchot[1]) und Schaer[1]), welche in mancher Hinsicht meiner Arbeit sehr nahe kommen, veranlassen mich, einen Teil der bis jetzt gewonnenen Resultate zu veröffentlichen, obgleich meine Arbeit noch nicht abgeschlossen ist[2]). Die Arbeit, welche von mir auf Anregung von Herrn Dr. Luther im Frühjahre 1901 begonnen wurde, kann als eine Fortsetzung der Versuche von Kessler[3]) betrachtet werden, in welchen er die von ihm entdeckte Erscheinung der chemischen Induktion festgestellt und zum Teil quantitativ untersucht hatte. Durch die in der Litteratur bekannten Theorien der Sauerstoffaktivierung (Engler, Haber, Bodländer u. a.), sowie durch die energetischen Überlegungen von Dr. Luther waren Fingerzeige für die Deutung der Kesslerschen „Induktionserscheinung" gegeben; in diesem Sinne steht meine Arbeit auch in naher Beziehung zu den von Dr. Luther auf der Versammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in Würzburg vorgeführten Versuchen über anodische Reduktion, resp. kathodische Oxydation.

In vorliegender Mitteilung sind nur experimentelle Ergebnisse und ganz kurz deren wahrscheinlichste Deutung gegeben. Die theoretische Besprechung der Versuche und die nähere Motivierung der Schlüsse soll

---

[1]) Manchot, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2479 (1901); Lieb. Ann. **325**, 93 u. 105 (1902). — Schaer, Lieb. Ann. **323**, 32 (1901). Während des Druckes erschien die kurze Notiz von Jorissen und Reicher (Chemiker-Zeitung 1902, 1174), die sich ebenfalls mit einem „gekoppelten" Vorgange beschäftigt.

[2]) In der nächsten Abhandlung werde ich mich mit solchen „gekoppelten" Reaktionen ($H_2S_2O_8 + HJ + Fe^{\cdot\cdot}$, resp. $Cu^{\cdot}$, sowie auch Oxydationsmittel $+ Cu^{\cdot} + SO_2$) beschäftigen, welche einen Übergang von Induktion zur Katalyse darstellen. Ferner teile ich weitere Fälle von Induktion bei der Reduktion von Persulfat, Chlorat und Permanganat (vergl. Abschnitt IIIc) mit.

[3]) Pogg. Ann. **95**, 224 (1855); **96**, 332 (1855); **113**, 142 (1861); **118**, 60 (1863); **119**, 218 (1863).

Hosted by Google

in einer demnächst erscheinenden Arbeit von Dr. Luther und mir mitgeteilt werden.

In meiner Arbeit handelt es sich um Vorgänge, die zur Klasse der „gekoppelten" (Ostwald[1]) gehören, und die dadurch gekennzeichnet sind, dass eine Wechselwirkung zwischen zwei langsam reagierenden Stoffen dadurch beschleunigt wird, dass man einen von ihnen gleichzeitig mit einem dritten Stoff reagieren lässt. Wie ersichtlich, ist die sogen. Sauerstoffaktivierung ein Spezialfall dieser Erscheinung. In meiner Arbeit beschränke ich mich im allgemeinen auf solche Fälle, wo die drei Stoffe in homogener Lösung in Wechselwirkung treten. Wie aus dem folgenden ersichtlich sein wird, stehen diese Erscheinungen in naher Beziehung zu den katalytischen; ich halte indessen für zweckmässig, sie vorläufig von dieser Klasse der Reaktionsbeschleunigungen zu trennen und mit demselben Namen zu bezeichnen, welchen ihnen Kessler gegeben hat, nämlich „chemische Induktion"[2]); den Arbeiten von Kessler habe ich auch meistens die übrige Nomenklatur entnommen.

Bis auf die oben citierten Abhandlungen von Manchot und Schaer sind auf diesem Gebiete sehr wenig Untersuchungen bekannt. Ausser den Arbeiten von Kessler, wo man eine Zusammenstellung der älteren Litteratur findet, ist ein Fall, nämlich Permanganat + Chlorwasserstoff + Ferroion, von Herrn Prof. Wagner[3]) quantitativ untersucht, sowie auch der Fall — Hypochlorit + Ammoniak von Thiele in einer kleinen Notiz[4]) angegeben worden. Ausserdem findet man einige gelegentliche Angaben, die nur als rohes Material angesehen werden können.

Um die Erscheinung, welche Kessler mit dem Namen „chemische Induktion" bezeichnet, klarzulegen, und die drei in Wechselwirkung tretenden Stoffe mit Namen zu belegen, werde ich die Erscheinung an einem konkreten Beispiele klarlegen.

Für das gegenseitige Verhalten der drei Stoffe Bromsäure, arsenige Säure, schweflige Säure liegen (in verdünnter wässeriger Lösung) folgende Thatsachen vor:

---

[1]) Diese Zeitschr. **34,** 248 (1900).

[2]) Bunsen und Roscoe bezeichnen bekanntlich mit dem Namen „Induktion" diejenige Erscheinung, welche als Anfangsbeschleunigung (Accélération initiale Péan de St. Gilles) oder Autokatalyse bekannt ist. Im Sinne Kesslers könnte man diese Erscheinung „Selbstinduktion" nennen (siehe Abschnitt IV).

[3]) Diese Zeitschr. **28,** 33 (1899).

[4]) Lieb. Ann. **273,** 160 (1893).

1. Bromsäure oxydiert arsenige Säure praktisch nicht.

2. Bromsäure oxydiert schweflige Säure fast momentan.

3. Setzt man Sulfit einem Gemenge von Bromsäure und arseniger Säure zu, so wird nicht nur die schweflige Säure oxydiert, sondern auch ein Teil der arsenigen Säure.

Wir haben also den Fall, dass durch die freiwillige Oxydation von schwefliger Säure die gleichzeitige Oxydation von arseniger Säure erzwungen wird; für derartige Beinflussung von zwei Reaktionen hat Kessler den Namen „chemische Induktion“ vorgeschlagen, wobei er die primäre und induzierende (freiwillige) von der sekundären, induzierten (erzwungenen) unterscheidet. Er bezeichnet ferner den Stoff, welcher die Induktionserscheinung hervorbringt, der also nur in dem primären (freiwilligen) Vorgange reagiert (im obigen Beispiele schweflige Säure), mit dem Namen „Induktor“[1]). Für den Stoff, welcher nur in dem sekundären (erzwungenen) Vorgange auftritt (arsenige Säure), ist bei der Sauerstoffaktivierung die Bezeichnung „Acceptor“ üblich.

Für den Stoff, der einen Bestandteil sowohl der freiwilligen, wie auch der erzwungenen Reaktion bildet (Bromsäure), ist noch keine Bezeichnung in der Litteratur vorgeschlagen worden, weil es sich bis vor kurzem nur um Sauerstoff handelte[2]), nach Herrn Dr. Luthers Vorschlag liesse sich dieser Stoff in bequemer Weise mit dem Namen „Aktor“ bezeichnen. Der Vorteil der Bezeichnung „Aktor“ geht daraus hervor, dass dieselbe sowohl für ein Oxydations-, wie auch für ein Reduktionsmittel verwendbar ist. Die folgende Tabelle, welche den Zweck hat, die Übersicht zu erleichtern, zeigt z. B. unter B. einen Fall, wo der Aktor ein Reduktionsmittel ist.

A.	Primäre, freiwillige Reaktion:	$HBrO_3 + SO_2$	$HBrO_3$-Aktor
	Sekundäre, erzwungene Reaktion:	$HBrO_3 + As_2O_3$	SO_2-Induktor As_2O_3-Acceptor.
B.	Primäre, freiwillige Reaktion:	$H_2CrO_4 + As_2O_3$	As_2O_3-Aktor
	Sekundäre, erzwungene Reaktion:	$HBrO_3 + As_2O_3$	H_2CrO_4-Induktor $HBrO_3$-Acceptor.

Was die quantitative Seite der Erscheinung anbetrifft, so bietet das Verhältnis der umgesetzten Mengen des Acceptors und des Induktors das grösste theoretische Interesse; bei der Sauerstoffaktivierung wird dieses Verhältnis gewöhnlich „Aktivierungszahl“ genannt; entsprechend der Kesslerschen Nomenklatur wird diese Grösse in der vorliegenden Arbeit mit dem Namen „Induktionsfaktor“ bezeichnet. Unter diesem

---

[1]) Diese Bezeichnung hat also mit dem Namen Autoxydator (Haber, Diese Zeitschr. **34,** 520. 1900) die gleiche Bedeutung.

[2]) In seiner letzten Abhandlung braucht Manchot die Bezeichnung „Oxydans“.

Namen verstehe ich das Verhältnis $\frac{\text{umgesetzte Äquiv. des Acceptors}}{\text{umgesetzte Äquiv. des Induktors}}$ oder $\frac{nF_{\text{Acc.}}}{mF_{\text{Ind.}}}$, wo F die Elektrizitätsmenge von 96540 Coulombs d. h. die oxydimetrische Oxydationseinheit ($^1/_2\, O$) bedeutet.

I. Fehlingsche Lösung und Hypochlorit.

Die Thatsache, dass Fehlingsche Lösung mit kleinen Mengen von Chlor und Brom Kupferoxydul ausscheidet, wurde vor längerer Zeit von Millon[1]) beobachtet; Kessler[2]) erwähnt die Thatsache als einen Fall der Induktion. Die Erscheinung besteht wesentlich im folgenden[3]):

Weinsäure + Chlor (resp. Hypochlorit) = +
Weinsäure + Kupferoxyd = 0
{Weinsäure + Chlor / Weinsäure + Kupferoxyd} = + (beim gleichzeitigen Verlauf).

Der freiwillige, primäre Vorgang ist also durch die Reaktion Weinsäure + Chlor (resp. Hypochlorit), der sekundäre durch die Reaktion Weinsäure + Kupferoxyd gegeben. Wenn wir die in der Einleitung angegebene Nomenklatur festhalten, so wäre Weinsäure als Aktor, Chlor als Induktor und Kupferoxyd als Acceptor zu bezeichnen.

Bei dieser Reaktion lassen sich Chlor (resp. Brom) durch Hypochlorit (resp. Hypobromit) bequem ersetzen; näher ist die Reaktion: Fehlingsche Lösung + Hypochlorit von mir untersucht worden.

Die Fehlingsche Lösung wurde nach folgendem Rezept hergestellt:

I. 3·48 g $CuSO_4$ / 138·6 g weinsaures Kalium (resp. 170 g Seignettesalz) } in 500 ccm Wasser.
II. 60 g Ätznatron (resp. 84 g Ätzkali) in 500 ccm Wasser.

Beim Gebrauch wurden gleiche Volume dor Lösungen I. und II. vermischt und eventuell mit Wasser verdünnt.

Die Hypochloritlösung war genau $^1/_{10}$-norm.[4]) (mit arseniger Säure titriert), ihre Alkalität war ca. vierfach normal.

Der Gang der Versuche war folgender:

Zu einer abgemessenen Menge der Fehlingschen Lösung wurde eine bestimmte Menge Hypochlorit hinzugegeben, die Lösung wurde bis

[1]) Chem. Centralblatt 1863, 255.

[2]) Pogg. Ann. **119**, 218 (1863). Vgl. Traube, Gesamm. Abhandl. S. 394.

[3]) Durch + wird eine freiwillige Reaktion, durch 0 das Ausbleiben der Reaktion bezeichnet.

[4]) Die Bezeichnung „norm." bedeutet oxydimetrische, resp. alkalimetrische Äquivalente, die Bezeichnung „mol" — Mole pro Liter.

Hosted by Google

zum Sieden erhitzt und während einer Minute gekocht (Kontrollversuche zeigten, dass bei diesen Bedingungen eine reine Fehlingsche Lösung keinen Niederschlag von Kupferoxydul bildet); das ausgeschiedene Kupferoxydul wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und noch auf dem Filter mit einer sauren Eisenoxydsulfatlösung bearbeitet. Das im Filtrat entstandene Eisenoxydul wurde mit $^1/_{20}$-norm. Kaliumpermanganatlösung titriert.

Infolge der Versuchsbedingungen kann das Konzentrationsverhältnis des Acceptors ($CuSO_4$) und des Induktors ($HClO$) nicht in weiten Grenzen geändert werden, da bei einem Überschuss an Kupfersulfat die Fehlingsche Lösung zu unbeständig wird, mit zu kleinen Mengen von Hypochlorit lässt sich aber nicht mit Bequemlichkeit arbeiten. Es wurden daher nur wenige Versuche angestellt, deren Ergebnisse in der Tabelle 1 zusammengestellt sind; die Mengen des verbrauchten Permanganats, welche dem entstandenen Kupferoxydul entsprechen, sind in ccm $^1/_{20}$norm. Lösung ausgedrückt. In der letzten Spalte sind die Werte des Induktionsfaktors gegeben, d. h. die Verhältnisse der umgesetzten Äquivalente des Kupfersulfats und Hypochlorits ($F_{Cu^{\cdot\cdot}} : F_{ClO'}$, welche in unserem Falle den Verhältnissen des gebildeten Kupferoxyduls zu dem zugesetzten Hypochlorit entsprechen, da sämtliches Hypochlorit verbraucht wurde.

Wie man leicht aus den Zahlen ersieht, nimmt der Induktionsfaktor mit steigender Konzentration des Hypochlorits ab.

Tabelle 1.

	α[1]	β	Induktionsfaktor
A. 40 ccm der Fehlingschen Lösung			
+ 5 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaClO$	5·60	6·10	0·58
+ 10 ccm „ „	10·00	9·70	0·50
+ 20 ccm „ „	15·00	—	0·38
B. 20 ccm der Fehlingschen Lösung + 20 ccm Wasser			
+ 5 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaClO$	5·30	5·10	0·52
+ 10 ccm „ „	8·40	8·10	0·42
+ 20 ccm „ „	12·30	12·50	0·31
+ 30 ccm „ „	15·00	15·10	0·25
C. 10 ccm der Fehlingschen Lösung + 30 ccm Wasser			
+ 5 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaClO$	3·80		0·38
+ 10 ccm „ „	5·40		0·27
+ 20 ccm „	keine Kupferoxydulausscheidung.		

Für die qualitative Seite der Erscheinung sind folgende Thatsachen von Wichtigkeit:

[1]) Die Spalten α und β stellen zwei parallele Versuchsreihen dar.

Hosted by Google

1. Ich habe die Beobachtung gemacht, dass dieselbe Wirkung, wie Chlor und Hypochlorite, auch Wasserstoffsuperoxyd und Ozon, nach Traube auch Sauerstoff, auf Fehlingsche Lösung ausüben.

2. Herr Dr. Luther hat die Beobachtung gemacht, dass eine alkalische Lösung von Seignettesalz und Goldchlorid in Gegenwart von Hypochlorit metallisches Gold ausscheidet. Da eine stark alkalische konzentrierte Goldsalzlösung beim Erwärmen mit Seignettesalz allein Gold ausscheidet, so müssen die Versuche in verdünnten Lösungen oder bei nicht sehr hohen Temperaturen angestellt werden. Das Gold scheidet sich gewöhnlich in Form einer schön blauen kolloidalen Lösung aus.

Mit anderen Oxysäuren, nämlich Milch-, Äpfel-, Citronen- und Mandelsäure, gelingt der Versuch nicht; dagegen lassen sich folgende Versuche ausführen: wenn man zu einer starken Kalilauge eine saure Lösung von Oxysäure + Goldchlorid zugiesst, so erfolgt die Goldausscheidung in der Kälte sehr langsam; dieselbe wird aber stark beschleunigt, wenn man die saure Lösung vorher mit einigen Tropfen Bromwasser erwärmt und nach schneller Abkühlung zu der Kalilauge zusetzt.

3. Es sei ferner erwähnt, dass Dr. Luther[1]) bei der Elektrolyse der Fehlingschen Lösung, resp. von Weinsäure, die mit Natriumacetat und Goldchlorid versetzt ist, an der Anode eine Ausscheidung von Kupferoxydul, resp. metallischem Gold erhielt. Auch Kaliumpermanganat wird von Weinsäure bei der Elektrolyse rascher reduziert als für sich.

Aus allen diesen Thatsachen geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass die Ursache der Erscheinung in der Fähigkeit der Oxysäuren liegt Oxydationsprodukte zu liefern, welche starke Reduktionsmittel sind. Als solche kommen bei der Oxydation von Oxysäuren Aldehyde und überhaupt Stoffe, welche Aldehydgruppen enthalten, in Betracht; so hat v. Baeyer[2]) bei der Oxydation von α-α-Dioxysebacinsäure mit Bleisuperoxyd ein Doppelaldehyd der Korksäure erhalten. Fenton erhielt bei der Oxydation von Weinsäure mit Wasserstoffsuperoxyd[3]) in Gegenwart von Ferrosalz Dioxymaleïnsäure, welche leicht in Kohlensäure und Glykolaldehyd zerfällt; bei der analogen Reaktion mit Chlor[4]) wurde Mesoxalsäuresemialdehyd isoliert[5]).

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8, 647** (1902). Vergl. auch Kékulé, Lieb. Ann. **131,** 88 (1864). [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **30,** 1962 (1897).

[3]) Journ. Ch. Soc. **69, 546** (1896); Proc. Chem. Soc. **1895,** 142.

[4]) Journ. Chem. Soc. **81,** 426 (1902).

[5]) Es sei an dieser Stelle mit freundlicher Erlaubnis des Herrn cand. Steindorff angeführt, dass es ihm gelungen ist, unter den Produkten der elektro-

Hosted by Google

II. Ammoniak, Hypochlorit, Permanganat, resp. Silberoxyd.

Die Induktionserscheinung lässt sich durch folgendes Schema formulieren:

Ammoniak + Hypochlorit = +
Ammoniak + Permanganat = 0
Ammoniak + Hypochlorit }
Ammoniak + Permanganat } = +

Cavallier[1]) hat zuerst beobachtet, dass Chlor aus ammoniakalischer Silberlösung einen schwarzen Niederschlag ausscheidet, welchen er für geschwärztes Silberchlorid hielt; Bibra[2]), welcher die Versuche von Cavallier wiederholte, nahm die Bildung von Silberchlorür bei dieser Reaktion an; später, unabhängig von Cavallier und Bibra, machte Thiele[3]) die Beobachtung, dass Ammoniak in Gegenwart von Hypochlorit (resp. Hypobromit) ein stark ausgesprochenes Reduktionsvermögen erhält: es scheidet Silber aus Silbersalzen, reduziert Kaliumpermanganat[4]) und sogar Kupferoxyd. Da die Reaktion Ammoniak + Hypochlorit (resp. Hypobromit) einen freiwilligen Vorgang[5]) darstellt, so kann der von Thiele beobachtete Fall als Induktionserscheinung aufgefasst werden, indem, wie aus dem Schema ersichtlich ist, die primäre Reaktion durch den freiwilligen Prozess: $HClO + NH_3$, die sekundäre durch den Vorgang $KMnO_4 + NH_3$ dargestellt wird; Ammoniak erscheint also als Aktor, Hypochlorit als Induktor, Permanganat als Acceptor. Ich habe daher eine Reihe von Versuchen angestellt, um die betreffende Erscheinung zu untersuchen.

Zuerst wurden die Versuche mit Hypobromit angestellt; die Reaktion $KBrO + NH_4(OH)$ verläuft sehr rasch mit stürmischer Stickstoff-

lytischen Oxydation von Weinsäure unzweifelhaft Glykolaldehyd nachzuweisen. Der Beweis wurde durch den Stickstoffgehalt des Osazons (ber. 23·54%, gef. 23·84%), sowie durch die Analyse eines (bisher nicht dargestellten) Kondensationsproduktes mit Amidoguanidinnitrat (ber. 39·2% *N*, 20·1% *C*, 5·0% *H*, gef. 39·5% *N*, 19·8% *C*, 4·8% *H*) erbracht. Es wurden die Beobachtungen Kékulés, resp. Dr. Luthers, darin vervollständigt, dass elektrolytisch oxydierte Weinsäure selbst unmittelbar nach dem Versetzen mit Alkali die Fähigkeit, Fehlingsche Lösung in der Kälte zu reduzieren, verliert.

[1]) Journ. der Pharmazie 1830, 552.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **12**, 49 (1875).

[3]) Lieb. Ann. **273**, 160 (1893).

[4]) Bekanntlich ist die Reaktion $NH_3 + KMnO_4$ sehr langsam; vergl. Schönbein, Pogg. Ann. **105**, 258 (1858); P. de St. Gilles, Ann. Chim. Phys. (3) **55**, 374 (1858).

[5]) Lunge und Schoch, Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1474 (1887).

Hosted by Google

entwickelung; ist dabei Permanganat vorhanden, so wird dasselbe zu Manganat reduziert, wobei das Volum des ausgeschiedenen Gases grösser wird, als ohne Permanganat.

Tabelle 2.

A. 10 ccm $^2/_1$-norm. NH_4OH, 10 ccm H_2O, 10 ccm $^2/_{25}$-norm. $KBrO$.

Stand der Gasbürette		Volum des
Vor dem Versuch	Nach dem Versuch[1])	ausgeschiedenen Gases
0·60	6·55	5·95
0·36	6·38	6·02

Dasselbe mit 10 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ (statt 10 ccm Wasser):

0·10	6·50	6·40
0·40	6·90	6·50
0·90	7·30	6·40
0·40	6·65	6·25

Mehrausscheidung + 0·30 ccm

B. 10 ccm $^2/_1$-norm. NH_4OH, 10 ccm H_2O, 10 ccm $^2/_{25}$-norm. $KBrO$:

0·10	6·50	6·40
0·90	7·30	6·40
0·40	6·90	6·50

Dasselbe mit 10 ccm zehnfachnorm. $KMnO_4$ (statt 10 ccm Wasser):

0·65	7·58	6·93
0·50	7·50	7·00

Mehrausscheidung + 0·52 ccm.

Nach beendeter Reaktion kann man im Reaktionsgemische salpetrige Säure nachweisen, die Menge derselben ist aber ganz unbeträchtlich, was schon zu erwarten wäre, da jede einigermassen beträchtliche Bildung von höheren Oxydationsstufen des Sticktoffs die Menge des ausgeschiedenen Gases vermindern würde; das ist aber nicht der Fall. Bei dieser Reaktien findet also keine oder eine sehr unbeträchtliche Induktion statt, wie es auch von Thiele angegeben wird.

Wesentlich anders verläuft die Reaktion Ammoniak + Hypochlorit. Wenn man dieselbe in Gegenwart von Permanganat sich abspielen lässt, so bekommt man ein viel kleineres Volum des ausgeschiedenen Gases, als das theoretisch berechnete, dafür aber enthält das Reaktionsgemisch reichliche Mengen von salpetriger Säure. Kaliumpermanganat wird dabei zuerst rasch bis Manganat[2]) dann aber weiter, wenn auch lang-

[1]) Die Ablesung geschah, nachdem das Volum konstant geworden war. Eine genaue Analyse des Gases wurde nicht ausgeführt.

[2]) Es ist kaum nötig zu erwähnen, dass Hypochlorit allein die umgekehrte Reaktion giebt, d. i. Manganat in alkalischer Lösung zu Permanganat oxydiert.

Hosted by Google

samer, bis Manganoxydul reduziert. Die Reaktion wird von einer Gasausscheidung begleitet, wie aus der volumetrischen Bestimmung (siehe Tabelle 3A) zu sehen ist. Um den Induktionsfaktor, das ist das Verhältnis $\frac{F_{MnO_4'}}{F_{ClO'}}$, zu messen, war es notwendig, die Menge der gebildeten salpetrigen Säure neben überschüssigem Permanganat und Ammoniak zu bestimmen. Die Methode, die im hiesigen Laboratorium üblich ist, besteht in folgendem: Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser zu 300 ccm verdünnt, mit überschüssigem Permanganat versetzt und mit 50—60 ccm Schwefelsäure (1:4) sauer gemacht; nach einer kurzen Zeit (6—15 Min.) setzt man eine abgemessene Menge Eisensulfat bis zu völliger Entfärbung zu und titriert schliesslich das überschüssige Eisensulfat mit verdünnter Permanganatlösung zurück. Die in der Reaktion gebildete salpetrige Säure wird bei dieser Methode bis Salpetersäure oxydiert; der Induktionsfaktor, welcher durch das Verhältnis des verbrauchten Permanganats und des zugefügten Hypochlorits dargestellt wird, zeigt also die Permanganatmenge, welche erforderlich ist, um die wirksame reduzierende Zwischenstufe bis Salpetersäure zu oxydieren.

Die angewandten Lösungen waren:

ca. $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$ (I)
$^1/_{20}$- „ „ (II)
ca. $^1/_{18}$- „ $FeSO_4$

5 ccm $KMnO_4$ I $=$ 8·85 ccm $FeSO_4$ $=$ 10·40 ccm $KMnO_4$ II.

Die Normalität der Hypochloritlösungen ist bei der Beschreibung der einzelnen Versuche angegeben.

Tabelle 3.

A. Volumetrische Bestimmung:

1. 10 ccm $^2/_1$-norm. $NH_4(OH)$; 20 ccm $KMnO_4$ I; 5 ccm $^2/_{10}$-norm. $NaClO$.
Barometer 746·5 (19°). $T = 19{\cdot}2^c$.

Stand der Gasbürette		Ausgeschiedenes Volum	
vor dem Versuch	nach dem Versuch	Beobachtet	Ber. für gleiche Bar. und t^0
0·50	3·43	2·93	8·22
0·60	3·60	3·00	8·22

B. Titrationsversuche:

10 ccm $^2/_1$-norm. $NH_4(OH)$; 20 ccm $KMnO_4$ I; 5 ccm $^1/_{20}$-norm. $NaClO$.

	Verbraucht ccm $KMnO_4$ II	Induktionsfaktor	Mittel
35 ccm $FeSO_4$, 6·65 ccm $KMnO_4$ II	6·95	1·39	
30 „ 1·00 „	7·20	1·44	1·43
30 „ 1·05 „	7·25	1·45	

Hosted by Google

2. Dasselbe mit 5 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaClO$:				Verbrauchte ccm $KMnO_4$ II	Induktions-faktor	Mittel
10 ccm $KMnO_4$ I,	50 ccm $FeSO_4$,	8·6	ccm $KMnO_4$ II	12·00	1·20	
„	45 „	2·55	„	11·90	1·19	1·20
„	„ „	2·65	„	12·10	1·21	

3. Dasselbe mit 5 ccm $^2/_{10}$-norm. $NaClO$:						
10 ccm $KMnO_4$ I,	40 ccm $FeSO_4$,	5	ccm $KMnO_4$ II	20·20	1·01	
„	„	4·8	„	20·00	1·00	
„	„	4·55	„	19·75	0·99	1·01
„	„	5·10	„	20·30	1·01	
„	„	5·20	„	20·40	1·02	

3. Dasselbe mit 10 ccm $^2/_{10}$-norm. $NaClO$:						
10 ccm $KMnO_4$ I,	30 ccm $FeSO_4$,	3·3	ccm $KMnO_4$ II	30·30	0·758	
„	„	3·2	„	30·20	0·755	0·76
„	„	3·4	„	30·40	0·760	

5. 10 ccm $^2/_1$-norm. $NH_4(OH)$, 5 ccm $KMnO_4$ II 5 ccm $^2/_{10}$-norm. $NaClO$:

10 ccm $KMnO_4$ II,	10 ccm $FeSO_4$,	3·7	ccm $KMnO_4$ II	6·90	0·345	0·345

Die Resultate der Messungen können in folgender Tabelle zusammengefasst werden:

	Induktionsfaktor	$\frac{C_{MnO_4'}}{C_{ClO'}}$ [1]
20 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$, 10 ccm $^2/_1$-norm. $NH_4(OH)$ + 5 ccm $^1/_{20}$-norm. $NaClO$	1·43	32
20 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$, 10 ccm $^2/_1$-norm. $NH_4(OH)$ + 5 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaClO$	1·20	16
20 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$, 10 ccm $^2/_1$-norm. $NH_4(OH)$ + 5 ccm $^2/_{10}$-norm. $NaClO$	1·01	8
20 ccm $^1/_{10}$-norm. $KMnO_4$, 10 ccm $^2/_1$-norm. $NH_4(OH)$ + 10 ccm $^2/_{10}$-norm. $NaClO$	0·76	4
5 ccm $^1/_{20}$-norm. $KMnO_4$, 10 ccm $^2/_1$-norm. $NH_4(OH)$ + 5 ccm $^2/_{10}$-norm. $NaClO$	0·345	1 (= 0·25)

Aus den Zahlen geht mit Deutlichkeit hervor, dass der Induktionsfaktor wesentlich vom Verhältnis der Konzentrationen von Hypochlorit und Permangnat abhängt: mit zunehmender Konzentration des Hypochlorits nimmt der Induktionsfaktor ab.

[1] Hier wie in allen folgenden Tabellen sind die relativen Werte von $\frac{C_{Acc.}}{C_{Ind.}}$ angegeben, wobei das kleinste Konzentrationsverhältnis = 1 gesetzt wird.

Hosted by Google

In der Fig. 1 ist die zugehörige Kurve gezeichnet, indem auf der Abscissenaxe die Verhältnisse $\frac{C_{MnO_4'}}{C_{ClO'}}$ auf der Ordinatenaxe diejenigen von $\frac{F_{MnO_4'}}{F_{ClO'}}$ abgetragen sind.

Im Anschluss an die beschriebenen Versuche, habe ich die Versuche von Thiele wiederholt, in welchen er, anstatt Permanganat, Silberoxyd als Acceptor benutzt hatte. Die Reaktion: $HClO + NH_4(OH) + Ag_2O$ erfolgt langsam und unregelmässig, und daher zeigen die Zahlen keine gute Übereinstimmung; dazu kommt der Umstand, dass die Oxydationsprodukte des Ammoniaks bei dieser Reaktion noch nicht festgestellt sind. Thiele nimmt die Bildung von Stickstoffoxydul an, aber diese Annahme erscheint völlig unsicher, weil eine Analyse des sich ausscheidenden Gases nicht ausgeführt wurde.

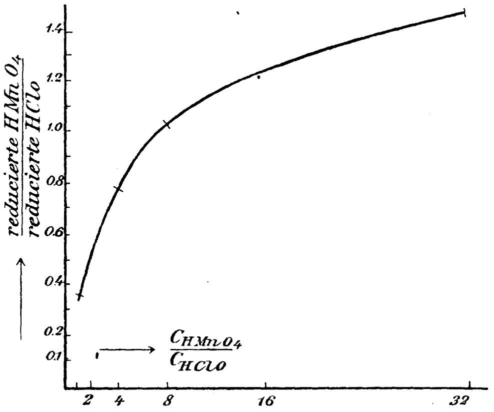


Fig. 1.

Die von mir angestellten Versuche stimmen jedenfalls damit überein, dass bei grösserem Überschusse an Silberoxyd mehr metallisches Silber ausgeschieden wird.

Aus einer Lösung, enthaltend:

A. 1 g $AgNO_3$, 5 ccm konzentriertes Ammoniak, 5 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaClO$ } schied sich 0·0773 Ag aus.

B. 1 g $AgNO_3$, 5 ccm NH_4OH, 10 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaClO$ } schied sich 0·055 g Ag aus.

C 1 g $AgNO_3$, 5 ccm NH_4OH, 20 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaClO$ } schied sich 0·028 g Ag aus.

D. 1 g $AgNO_3$, 5 ccm NH_4OH, 20 ccm $^2/_{10}$-norm. $NaClO$ } nur Spiegel, unwägbar.

Für die Deutung der Erscheinung kommen noch folgende Thatsachen in Betracht:

1. Ich habe gefunden, dass nicht nur Ammoniak, sondern auch Harnstoff durch Hypochlorit ein starkes Reduktionsvermögen erhält.

Hosted by Google

2. Herr Dr. Luther hat die Beobachtung gemacht, dass Ammoniak an der Anode nur in Gegenwart von *Cl*-Ion Kaliumpermanganat reduziert.

Um die Erscheinung zu erklären, hat Thiele angenommen, dass bei Einwirkung von Hypochlorit auf Ammoniak in der ersten Phase der Reaktion Hydroxylamin oder Diamid entsteht, welche dann die sekundären Reduktionswirkungen ausüben. Thiele hat dann Versuche angestellt, um aus der Mischung von Hypochlorit + Ammoniak das wirksame Reduktionsmittel zu isolieren, es ist ihm aber nicht gelungen; dagegen hat er gefunden, dass, wenn man die reduzierende Mischung aus Ammoniak und Chlorwasser bereitet und im Vakuum destilliert, der wirksame Stoff in das Destillat übergeht. Diese Thatsache wird von Thiele dadurch erklärt, dass „Ammoniumhypochlorit überdestilliert und im Destillat die Bildung der reduzierenden Verbindung veranlasst". Die Annahme, dass Ammoniumhypochlorit wirklich als erstes Produkt der Einwirkung von Hypochlorit auf Ammoniak aufgefasst werden kann, ist durch die Arbeit von Cross und Bewan[1]) unzweideutig bewiesen, und es scheint mir am wahrscheinlichsten, als wirksame Zwischenstufe, welche die Reduktionswirkungen hervorruft, Ammoniumhypochlorit selbst zu betrachten. In der That muss die unhydrolysierte Molekel dieses Salzes jedenfalls einen in sich labilen Komplex darstellen, dessen Reduktionsvermögen schon daraus klar hervorgeht, dass Ammoniumhypochlorit isomer mit Hydroxylaminhydrochlorid ist, wie aus den Formeln der beiden leicht zu sehen ist: $NH_4.OCl$ und $OH.NH_3.Cl$.

Diese Annahme würde die Beobachtung von Thiele erklären, dass die Mischung von Hypochlorit mit Ammoniak zu gleicher Zeit Reduktions- und Oxydationsvermögen (Entfärbung des Indigos, Oxydation der Sulfite und Arsenite u. s. w.) besitzt, weil diese Mischung zu gleicher Zeit das unhydrolysierte Ammoniumhypochlorit als Reduktionsmittel und dessen hydrolytisches Spaltungsprodukt $HClO$, als Oxydationsmittel enthalten muss. Dagegen ist die gleichzeitige Anwesenheit von Hypochlorit und Hydroxylamin kaum wahrscheinlich, weil dieselben, wie ich beobachtet habe, auch in alkalischer Lösung miteinander momentan mit stürmischer Gasausscheidung reagieren.

Mit der gemachten Annahme stimmen auch andere sowohl qualitative, wie quantitative Versuche, und es erscheint daher am wahrscheinlichsten, dass die wirksame Stufe, durch welche die Reaktionen: Hypochlorit + Ammoniak und Ammoniak + Permanganat gekoppelt sind, als labiler Komplex zwischen dem Aktor (NH_3) und Induktor ($HClO$) zu betrachten ist.

[1]) Proc. Chem. Soc. 1890, 22; Schönbein, Journ. f. pr. Chem. **84**, 385 (1861).

III. Induzierte Oxydation von Oxysäuren (nach Kessler).

A. Chromsäure, arsenige Säure, Oxysäuren.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, hat Kessler zuerst beobachtet, dass die Oxydation von Weinsäure mit Chromsäure durch die gleichzeitige Oxydation einer Reihe von Reduktionsmitteln sehr stark beeinflusst wird; diese induzierende Wirkung hat Kessler an As_2O_3, $FeSO_4$, K_4FeCy_6, Sb_2O_3, SnO und SO_2 konstatiert. Die Erscheinung kann in folgendem Schema dargestellt werden:

Chromsäure + arsenige Säure = +
Chromsäure + Weinsäure = 0
Chromsäure + arsenige Säure }
Chromsäure + Weinsäure } = +

Der primäre Vorgang ist also durch die Reaktion: $H_2CrO_4 + As_2O_3$, der sekundäre durch diejenige: $H_2CrO_4 + C_4H_6O_6$ gegeben, und somit erscheint Chromsäure als Aktor, arsenige Säure als Induktor, Weinsäure als Acceptor.

Da die Zahlen von Kessler wenig übersichtlich sind, so habe ich einige seiner Versuche wiederholt.

Es wurde zuerst die Reaktion: Chromsäure + arsenige Säure + Weinsäure studiert. Die Methode war dabei folgende: es wurden bestimmte Mengen von Kaliumbichromat, arseniger Säure, Schwefelsäure und Weinsäure vermischt, und nach einiger Zeit, welche, wie es die Kontrollversuche gezeigt haben, genügte, um die Reaktion zwischen As_2O_3 und H_2CrO_4 ablaufen zu lassen, wurde entweder die überschüssige arsenige Säure in Natriumbicarbonatlösung mit ca. $^1/_{200}$-norm. Jodlösung titriert oder die überschüssige Chromsäure durch Jodausscheidung und Titration mit ca. $^1/_{200}$-norm. Thiosulfat bestimmt. Die letzte Bestimmung musste mit einiger Vorsicht ausgeführt werden, weil bei der untersuchten Reaktion As_2O_5 entsteht, welche bekantlich ihrerseits J_2 aus KJ frei macht. Die Bestimmung wurde deshalb auf folgende Weise ausgeführt: Zum Reaktionsgemisch wurde zuerst ein Überschuss von KJ, dann 10 ccm H_2SO_4 ca. $^2/_1$-norm. zugegossen, nach 2—3 Minuten mit Wasser verdünnt und möglichst rasch titriert. Folgende Kontrollversuche zeigen, dass diese Methode genaue Resultate liefert.

1. 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $K_2Cr_2O_7$ + 10 ccm $^1/_2$-norm. KJ + 10 ccm $^2/_1$-norm. H_2SO_4: nach 3′ 50 ccm H_2O . . . 20·48. 20·50 ccm ca. $^1/_{200}$-norm. $Na_2S_2O_3$;
2. 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $K_2Cr_2O_7$ + 10 ccm $^1/_{100}$-norm. As_2O_5 + 10 ccm $^1/_2$-norm. KJ + 10 ccm $^2/_1$-norm. H_2SO_4; nach 3′ 50 ccm H_2O . . . 20·53, 20·45 ccm ca. $^1/_{200}$-norm. $Na_2S_2O_3$;
3. dasselbe in Gegenwart von 10 ccm $C_4H_4O_6KNa$; nach 3′ 50 ccm H_2O . . . 20·45 20·50 ccm ca. $^1/_{200}$-norm. $Na_2S_2O_3$.

Hosted by Google

Die Titration des Arsenits[1]) in Gegenwart von Seignettesalz ist ebenfalls kontrolliert worden.

5 ccm $^1/_{100}$-norm. $As_2O_3 + NaHCO_3$ 10·30, 10·35 ca. $^1/_{200}$-norm. J_2,
5 ccm As_2O_3 + 5 ccm $^1/_{10}$-m. $C_4H_4O_6KNa + NaHCO_3$ 10·32, 10·35 ca. $^1/_{200}$-norm. J_2.

Die Resultate der Messungen bei verschiedenen Konzentrationen des Acceptors sind in der Tabelle 4 gegeben.

Als Acceptor diente eine Lösung von Seignettesalz.

Tabelle 4.

10 ccm $^1/_{100}$-norm. $K_2Cr_2O_7$; 10 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4; 5 ccm $^1/_{100}$-norm. As_2O_3; 5 ccm des Acceptors. Titriert mit ca. $^1/_{200}$-n. $Na_2S_2O_3$ und ca $^1/_{200}$-n. J_2-Lösungen.

Kontrollversuche.

Reihe I: 10 ccm $K_2Cr_2O_7$ = 21·00, 21·00 ccm $Na_2S_2O_3$,
10 ccm $K_2Cr_2O_7$ + 5 ccm As_2O_3 = 10·70, 10·70 ccm $Na_2S_2O_3$,
10 ccm $Na_2S_2O_3$ = 10 ccm J_2-Lösung.

Reihe II: 10 ccm $K_2Cr_2O_7$ = 21·25, 21·30, 21·30 ccm $Na_2S_2O_3$,
10 ccm $K_2Cr_2O_7$ + 5 ccm As_2O_3 = 10·85, 10·82, 10·80 ccm $Na_2S_2O_3$,
10 ccm $Na_2S_2O_3$ = 10 ccm J_2-Lösung.

Reihe III: 10 ccm $K_2Cr_2O_7$ = 20·85, 20·90 ccm $Na_2S_2O_3$;
10 ccm $K_2Cr_2O_7$ + 5 ccm As_2O_3 = 10·70, 10·75 ccm $Na_2S_2O_3$;
10 ccm $K_2Cr_2O_7$ + 5 ccm $^1/_{200}$-m. $C_4H_4O_6KNa$ = 20·85, 20·80 $Na_2S_2O_3$.
10 ccm $K_2Cr_2O_7$ + 5 ccm $^1/_{10}$-m $C_4H_4O_6KNa$ = 20·70, 20·80 ccm $Na_2S_2O_3$.
10 ccm $Na_2S_2O_3$ = 10 ccm J-Lösung.

A. Überschuss an Chromsäure, durch KJ und $Na_2S_2O_3$ bestimmt:

Konzentration des Acceptors	Verbrauchte Mengen von $Na_2S_2O_3$	Verbrauchte H_2CrO_4		Induktionsfaktor	$\frac{C_{Acc.}}{C_{Ind.}}$
		durch Acceptor	durch Induktor		
$^1/_{2000}$-molar	I 8·10	2·60	10·30	0·25	1
	II 8·25	2·57	10·46	0·25	(= 0·20)
$^1/_{1600}$- „	I 7·50	3·20	10·30	0·31	1·25
	II 7·65	3·17	10·46	0·30	
$^1/_{1400}$- „	I 7·10	3·60	10·30	0·35	1·43
	II 7·30	3·52	10·46	0·34	
	III 7·15	3·45	10·17	0·34	
$^1/_{1200}$- „	I 6·52	4·18	10·30	0·41	1·65
	II 6·75	4·07	10·46	0·39	
	III 6·65	4·05	10·17	0·39	
$^1/_{1000}$- „	I 5·75	4·95	10·30	0·48	2
	II 6·10	4·72	10·46	0·45	
	III 5·96	4·74	10·17	0·46	
$^1/_{800}$- „	I 4·50	6·20	10·30	0·61	2·5
	II 4·82	6·00	10·46	0·57	
	III 4·85	5·85	10·17	0·57	
$^1/_{600}$- „	I 2·60	8·10	10·30	0·79	3·3
	II 3·15	7·67	10·46	0·73	
	III 3·15	7·55	10·17	0·74	

[1]) Die Titration von Arsenit wird durch Oxydationsprodukte der Weinsäure beeinflusst, da dieselben, wenn auch langsam, mit Jod reagieren: die blaue Farbe der Stärke verschwindet allmählich.

Hosted by Google

B. Überschuss an Arsenit, mit J_2-Lösung titriert:

Konzentration des Acceptors	Verbrauchte Mengen von Jodlösung	Verbrauchte H_2CrO_4 durch Acceptor	Verbrauchte H_2CrO_4 durch Induktor	Induktionsfaktor	$\frac{C_{Acc.}}{C_{Ind.}}$
$^1/_{400}$-molar	I 0·25	10·95	10·05	1·09	5
	II 0·15	10·97	10·31	1·03	
	III 0·30	11·02	9·85	1·11	
$^1/_{300}$- „	I 1·69	12·39	8·61	1·43	6·6
	II 1·41	12·23	9·05	1·35	
$^1/_{200}$- „	I 2·56	13·26	7·74	1·71	10
	II 2·63	13·45	7·83	1·70	
$^1/_{150}$- „	I 3·34	14·04	6·96	2·02	13·2
	II 3·43	14·25	7·03	2·02	
$^1/_{100}$- „	I 3·95	14·65	6·35	2·30	20
	II 4·13	14·95	6·33	2·36	
	III 3·88	14·55	6·32	2·30	
$^1/_{50}$- „	I 4·51	15·21	5·79	2·62	40
	II 4·60	15·42	5·86	2·65	
	III 4·68	15·40	5·47	2·80	
$^1/_{30}$- „	I 4·70	15·40	5·60	2·75	66
	II 4·87	15·69	5·59	2·80	
$^1/_{20}$- „	I 4·70	15·40	5·60	2·75	100
	II 4·86	15·68	5·60	2·80	
	III 4·76	15·48	5·40	2·86	
$^1/_{15}$- „	I 4·60	15·30	5·70	2·70	132
	II 4·86	15·68	5·60	2·80	
	III 4·76	15·48	5·40	2·86	
$^1/_{10}$- „	I 4·65	15·35	5·65	2·72	200
	II 4·86	15·68	5·60	2·80	
	III 4·76	15·48	5·40	2·86	

Die erste Spalte giebt die bei der Titration verbrauchten Mengen von $Na_2S_2O_3$-, resp. J_2-Lösung für drei unabhängige Reihen; in der nächsten Spalte sind die Mengen von Chromsäure berechnet, die durch den Acceptor verbraucht sind; dieselben sind in ccm der $Na_2S_2O_3$-Lösung ausgedrückt. Die Berechnung geschieht in folgender Weise: für $^1/_{1200}$-mol. Lösung des Acceptors in der Reihe I ist z. B. die verbrauchte Chromsäuremenge gleich 10·70 — 6·52 = 4·18; für $^1/_{100}$-mol. Lösung des Acceptors ist dieselbe gleich 10·70 + 3·95 = 14·65.

Die vom Induktor verbrauchte Chromsäuremenge wird auf folgende Weise berechnet: Bei Überschuss an Chromsäure ergiebt sich dieselbe aus den Kontrollversuchen, weil arsenige Säure durch Chromsäure vollständig oxydiert wird; für die erste Reihe ist sie z. B. gleich 21·00 — 10·70 = 10·30. Bei Überschuss an arseniger Säure muss von dieser Zahl diejenige, welche beim Titrieren mit Jodlösung gewonnen wird, abgezogen werden; z. B. für $^1/_{100}$-mol. Lösung 10·30 — 3·95 = 6·35.

Hosted by Google

Werden die Versuche mit einer anderen Konzentration des Induktors (arsenige Säure) ausgeführt, so bleibt der Induktionsfaktor bei einer und derselben Grösse des Verhältnisses $\frac{C_{Weins.}}{C_{As_2O_3}}$ innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler konstant; in der Tabelle 5 sind Versuche mit einer zweimal so schwachen Konzentration der arsenigen Säure angeführt; in der vorletzten Spalte sind zum Vergleich die Induktionsfaktoren aus der Tabelle 4 für die zugehörigen Verhältnisse $\frac{C_{Weins.}}{C_{As_2O_3}}$ angegeben.

Tabelle 5.

10 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4
10 ccm $^1/_{100}$-norm. $K_2Cr_2O_7$
5 ccm $^1/_{200}$-norm. As_2O_3
5 ccm Acceptor.

10 ccm $K_2Cr_2O_7 = 20{\cdot}00$ ccm $^1/_{200}$-n. $Na_2S_2O_3$,
10 ccm $K_2Cr_2O_7 + 5$ ccm $As_2O_3 = 15{\cdot}00$,
14·98 ccm $Na_2S_2O_3$.

	Verbrauchte Menge $Na_2S_2O_3$	Verbr. H_2CrO_4		Induktions-faktor		$\frac{C_{Acc.}}{C_{Ind.}}$
		durch den Acceptor	durch den Induktor			
$^1/_{800}$-n. Seignettesalz	12·30	2·70	5·00	0·54	0·58	2·5
$^1/_{400}$- "	9·90	5·10	5·00	1·02	1·08	5
$^1/_{300}$- "	8·50	6·50	5·00	1·30	1·40	6·6
$^1/_{200}$- "	6·00	9·00	5·00	1·80	1·70	10
$^1/_{100}$- "	2·50	12·50	5·00	2·50	2·33	20

Wenn wir die Induktionsfaktoren als Ordinaten, die Verhältnisse $\frac{C_{Acc.}}{C_{Ind.}}$ als Abscissen auftragen, so bekommen wir eine Kurve, welche in Fig. 2 dargestellt ist.

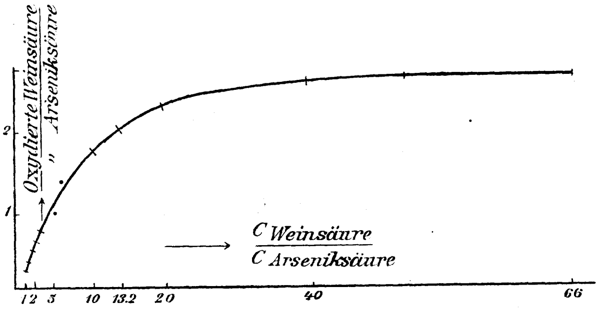


Fig. 2.

Was die Abänderung der Konzentration der Chromsäure anbetrifft, so lässt sich dieselbe nur schwer ausführen, weil bei grösseren Konzentrationen der Chromsäure die freiwillige Oxydation der Weinsäure die Zahlen unsicher macht. Ich habe daher nur den **maximalen** Wert des Induktionsfaktors bei grösseren Konzentrationen von Chromsäure

Hosted by Google

und zugleich bei grösserer Gesamtkonzentration bestimmt; der Versuch ist in essigsaurer Lösung ausgeführt, um die freiwillige Oxydation der Weinsäure möglichst zu vermeiden.

Tabelle 6.

A. 10 ccm $^1/_{10}$-mol. Seignettesalz,
5 ccm $^1/_{20}$-norm. $K_2Cr_2O_7$,
5 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3,
5 ccm $^1/_1$-norm. CH_3COOH.

Kontrollversuche:
5 ccm As_2O_3 = 7·60 J_2-Lösung
5 ccm As_2O_3 + 5 ccm $K_2Cr_2O_7$ = 3·80 Jodlösung.

B. 10 ccm $^1/_{10}$-mol. Seignettesalz,
5 ccm $^1/_{10}$-norm. $K_2Cr_2O_7$,
5 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3,
5 ccm $^1/_1$-norm. CH_3COOH.

Kontrollversuche:
5 ccm As_2O_3 = 7·60 Jodlösung
5 ccm $K_2Cr_2O_7$ = 7·80 „

	Verbrauchte Jodlösung bei der Titration	Verbrauchte K_2CrO_4 durch Acceptor	durch Induktor	Induktionsfaktor
A.	6·60	2·80	1·00	2·80
B.	5·50	5·70	2·10	2·71

Zur Aufklärung der beschriebenen Erscheinung ist deren qualitative Seite von Wichtigkeit. Es wurde von mir die Thatsache festgestellt, dass gleich der Weinsäure auch andere Oxysäuren dieselbe Erscheinung hervorrufen. Folgende Säuren sind untersucht worden: Äpfelsäure, Milchsäure, Mandelsäure und Citronensäure.

Der maximale Induktionsfaktor wurde indes nur für Milchsäure bestimmt und ist gleich 1·50, wie aus der Tabelle 7 folgt. Für Äpfelsäure und Mandelsäure sind die Zahlen unsicher, da die Äpfelsäure bei der Oxydation ein Produkt bildet, welches Jod rasch absorbiert und dadurch die Bestimmnng der arsenigen Säure schwierig macht; Mandelsäure dagegen lässt sich in stärkeren Konzentrationen nicht anwenden, weil dieselbe bei diesen Bedingungen von Chromsäure allein oxydiert wird.

Tabelle 7·

K = 5 ccm $^1/_{10}$-mol. milchsaures Kalium,
5 ccm $^1/_1$-norm. CH_3COOH,
5 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3.

Kontrollversuche:
5 ccm As_2O_3 = 7·60 Jodlösung,
10 ccm $K_2Cr_2O_7$ = 7·62 Jodlösung.

	Verbrauchte Mengen der Jodlösung	Verbrauchtes H_2CrO_4 durch den Acceptor	durch den Induktor	Induktionsfaktor
1. K + 5 ccm $^1/_{20}$-n. $K_2Cr_2O_7$ + 10 ccm H_2O	6·01 ccm	2·21	1·59	1·40
2. K + 10 ccm $^1/_{20}$-n. $K_2Cr_2O_7$ + 5 ccm H_2O	4·51 „	4·51	3·09	1·40
3. K + 15 ccm $^1/_{20}$-n. $K_2Cr_2O_7$.	3·32 „	7·10	4·28	1·60

Hosted by Google

Die Versuche, andere Reduktionsmittel für die Reaktion $As_2O_3 + CrO_3$ als Acceptoren zu benutzen, haben bis jetzt ein negatives Resultat ergeben: es wurden Oxalsäure, Ameisensäure, Methylalkohol, Formaldehyd und phosphorige Säure untersucht[1]). Was aber die Frage anbetrifft, welche Reduktionsmittel, anstatt arseniger Säure, benutzt werden können, um als Induktoren bei der betreffenden Reaktion in Wirkung zu treten, so ist von Kessler eine Reihe von Substanzen angegeben worden, nämlich FeO, Sb_2O_3, SnO und SO_2; von mir sind nur zwei Versuche mit negativem Resultat, mit Oxalsäure und Jodkalium[2]), gemacht worden.

Schliesslich möchte ich noch die Oxydationsprodukte der Oxysäuren bei den beschriebenen Versuchsbedingungen erwähnen. Bei Oxydation der Milchsäure habe ich mit Sicherheit Acetaldehyd konstatiert; aus Weinsäure entsteht ein Stoff, welcher noch nicht näher untersucht ist und weder Ameisensäure, noch Oxalsäure sein kann, weil er mit Jod in Bikarbonatlösung reagiert (siehe Anmerkung S. 654). Auf die Analogie mit der Milchsäure mich stützend, vermute ich die Bildung von Glyoxal oder Glyoxylsäure; diese Vermutung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die Thatsache, dass aus Äpfelsäure ein sehr unbeständiges Produkt (vermutlich Formylessigsäure) entsteht, was man jedenfalls mit der Unbeständigkeit der freien β-Oxysäuren in Einklang bringen könnte.

Was die Natur der beschriebenen Induktionserscheinung anbetrifft, so spricht deren qualitative und quantitative Seite am wahrscheinlichsten dafür, dass die Bildung eines stabilen Komplexes zwischen arseniger Säure und Oxysäuren[3]), d. h. des Induktors mit dem Acceptor die eigentliche Ursache ist, weshalb die Oxysäuren in die Reaktion hineingezogen werden.

B. Chromsäure, Oxysäuren, schweflige Säure.

Zwischen den von Kessler erwähnten Induktoren für die Reaktion Chromsäure + Oxysäuren befindet sich die schweflige Säure, für welche eine Bildung von Komplexen mit Oxysäuren jedenfalls unbekannt ist.

---

[1]) Nur Indigo scheint sich als Acceptor bei der Reaktion $H_2CrO_4 + As_2O_3$ zu beteiligen: Indigo wird von Chromsäure viel schneller in Gegenwart von arseniger Säure, als für sich oxydiert.

[2]) Im Anschluss an diese Versuche wurde die Beobachtung gemacht, dass Oxysäuren die Reaktion $KJ + H_2CrO_4$ stark beschleunigen, ohne selbst oxydiert zu werden. Vermutlich erklärt sich diese Beschleunigung dadurch, dass Oxysäuren einen stabilen Komplex mit Chromoxyd bilden und durch diese Bindung eines Reaktionsproduktes das Potential der Chromsäure erhöhen.

[3]) Dem Brechweinstein analog; solche sind in der That bekannt: siehe Pelouze, Lieb. Ann. **44**, 100 (1842).

Hosted by Google

Dies hat mich veranlasst, einige Versuche auszuführen, welche noch kein sicheres Resultat gegeben haben. Einerseits spielen scheinbar die Oxysäuren bei der Erscheinung eine gewisse Rolle, weil nur diese als Acceptoren wirksam gefunden sind; es wurden Milch-, Wein-, Mandel-, Äpfel- und Citronensäure untersucht und folgende Zahlen beobachtet:

Als Acceptoren werden die Oxysäuren in $^1/_{10}$-mol. Lösungen ihrer Kaliumsalze angewendet:

Tabelle 8.

10 ccm $^1/_{50}$-n. $K_2Cr_2O_7$, 5 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4, 15 ccm H_2O, 5 ccm des Acceptors, 3 ccm $Na_2SO_3 + 2H_2O$.

Kontrollversuche: 10 ccm $K_2Cr_2O_7 = 21{\cdot}60$ ccm $Na_2S_2O_3$,
10 ccm $K_2Cr_2O_7$ + 3 ccm $Na_2SO_3 = 15{\cdot}30$, $15{\cdot}28$ ccm $Na_2S_2O_3$.

	Verbraucht bei der Titration ccm $Na_2S_2O_3$	Verbrauchte H_2CrO_4		Induktionsfaktor
		durch Acceptor	durch Induktor	
1. Citronensäure	11·40	3·90	6·30	0·51
2. Äpfelsäure	9·58	5·72	„	0·91
3. Milchsäure	8·80	6·80	„	1·03
4. Weinsäure	7·32	7·98	„	1·20
5. Mandelsäure	3·20	12·10	„	1·92

Die Versuche welche mit Oxalsäure, Ameisensäure, Methylalkohol und Formaldehyd angestellt wurden, ergaben ein negatives Resultat.

Bei der genauen Untersuchung des Induktionsfaktors habe ich keine sicheren und übereinstimmenden Resultate bekommen. Die erste Schwierigkeit lag in der Notwendigkeit, mit verdünnten Lösungen von schwefliger Säure zu experimentieren. Diesen Übelstand suchte ich durch vorsichtiges Arbeiten möglichst unschädlich zu machen; alle Lösungen wurden mit ausgekochtem und im Kohlensäurestrom abgekühltem Wasser gemacht, die Reaktionen wurden in zweihalsigen Kolben untersucht, welche mit einem Kippschen Apparat verbunden waren, so dass auch das Vermischen im Kohlensäurestrom geschah; alle Lösungen wurden in Flaschen aufbewahrt, die unmittelbar mit Büretten verbunden und durch einige Waschflaschen mit alkalischer Lösung von Pyrogallussäure geschützt waren.

Ungeachtet dessen verläuft die Reaktion: Oxysäuren $+ H_2CrO_4 + SO_2$ sehr unregelmässig, indem dieselbe von Zufälligkeiten der Mischung, Diffusion u. s. w. abhängt. In groben Zügen stimmen die Resultate damit überein, dass bei grösseren Werten des Verhältnisses $\frac{C_{\text{Acc.}}}{C_{\text{Ind}}}$ der Induktionsfaktor ebenfalls grösser wird.

Hosted by Google

Als Beispiel führe ich eine Reihe von Versuchen an:

Tabelle 9.

K = 10 ccm $^1/_{50}$-norm. $K_2Cr_2O_7$ + 5 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 + 4 ccm Seignettesalz + 16 ccm H_2O.

1. K + 1 ccm Na_2SO_3 + 4 ccm H_2O,
2. K + 2 ccm „ + 3 ccm „
3. K + 3 ccm „ + 2 ccm „
4. K + 4 ccm „ + 1 ccm „

Kontrollversuche:

10 ccm $K_2Cr_2O_7$		=	21·40 ccm $Na_2S_2O_3$,
10 ccm „	+ 1 ccm Na_2SO_3	=	17·78, 17·80 ccm „
10 ccm „	+ 2 ccm „	=	13·90 ccm „
10 ccm „	+ 3 ccm „	=	10·60 ccm „
10 ccm „	+ 4 ccm „	=	6·60 ccm „

	Verbrauchtes $Na_2S_2O_3$		Verbrauchte H_2CrO_4 durch Acceptor	Verbrauchte H_2CrO_4 durch Induktor	Induktionsfaktor	$\frac{C_{\text{Acc.}}}{C_{\text{Ind.}}}$
1.	15·30		2·49	3·60	0·70	4·0
2.	9·22	9·16	4·70	7·50	0·63	1·9
3.	5·05	4·90	5·55	10·80	0·51	1·4
4.	0·45	0·50	6·15	14·80	0·41	1·0 (= 0·28)

Im Anschluss an die obige Reaktion möchte ich noch eine qualitative Beobachtung anführen, deren Deutung noch nicht gelungen ist. Wenn man zu einer schwachen mit Essigsäure angesäuerten Bichromatlösung KJ hinzufügt, so erfolgt die Jodausscheidung sehr träge; Mandelsäure beschleunigt die Reaktion (vergl. Anmerkung S. 658), und diese Beschleunigung wird besonders stark, wenn man noch einige Tropfen schwefliger Säure hinzufügt. Da der Versuch mit derselben Lösung sich wiederholen lässt, so ist die Aktivierung des gelösten Sauerstoffes durch schweflige Säure unwahrscheinlich; es muss vielmehr ein energisches Oxydationsmittel bei der Oxydation der schwefligen Säure oder der Mandelsäure durch Chromsäure entstehen.

C. Kaliumpermanganat, Weinsäure, Reduktionsmittel.

Kessler[1]) hat zuerst diesen Fall der Induktion beobachtet und Ferrosalz, Zinnchlorür, arsenige Säure, Antimonoxyd, schweflige Säure und Ferrocyankalium als Induktoren angegeben; er hat auch die Beobachtung gemacht, dass Manganosalz die Oxydation von Oxysäuren durch Kaliumpermanganat beschleunigt. Später hat Krutwig[2]) die Oxydation der Weinsäure durch Kaliumpermanganat zeitlich verfolgt,

[1]) Loc. cit.

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 787 (1888).

Hosted by Google

und hierbei eine Anfangsbeschleunigung sowie eine beschleunigende Wirkung des Manganosalzes[1]) festgestellt.

Da unter den bekannten Induktoren Manganoxydul sich befindet, so war zu vermuten, dass jedes Reduktionsmittel, welches in gegebenen Bedingungen mit Kaliumpermanganat reagiert, die Induktionserscheinung hervorrufen werde. Nach den von mir angestellten qualitativen Versuchen scheint diese Vermutung bestätigt zu werden.

Die Versuche geschahen auf die Weise, dass in Probierröhrchen eine Mischung von $^1/_{10}$-norm. Kaliumpermanganat, $^1/_{10}$-norm. Seignettesalz und Natriumcarbonat (resp. Schwefelsäure) eingegossen wurde; dann wurden kleine Mengen der zu untersuchenden Substanzen eingebracht, wobei ein Röhrchen ohne Zusatz blieb, um als Vergleichsobjekt zu dienen. In Karbonatlösung wirken Ameisensäure, Kupferoxydul, Hydroxylaminchlorid und besonders stark Chromisalze[2]); Chromsäure dagegen nicht. In saurer Lösung wirken Hydroxylaminchlorid und Chromsalz[3]).

Nach allen Thatsachen war zu erwarten, dass die Induktionserscheinungen nicht nur bei der Oxydation von Weinsäure, sondern auch bei anderen Oxydationsprozessen mit Kaliumpermanganat sich finden werden. Es sind solche Fälle wirklich in der Litteratur bekannt.

1. Die beschleunigende Wirkung von Manganosalz auf die Reaktion von Oxalsäure mit Kaliumpermanganat ist längst bekannt (siehe Anmerkung [1]).

2. P. de St. Gilles[4]) hat die Beobachtung gemacht, dass Ammoniak, welches bekanntlich mit Kaliumpermanganat sehr träge reagiert, bei der gleichzeitigen Oxydation von Ameisensäure mitoxydiert wird.

Durch qualitative Versuche habe ich diese Beobachtung in dem Sinne erweitert, dass ich dieselbe Wirkung bei anderen Reduktionsmitteln, wie arsenige Säure, Chromisalz und schliesslich Manganosalze beobachtet habe; die Versuche sind in alkalischer Lösung ausgeführt worden.

---

[1]) Eine ähnliche Wirkung von Manganosalz auf die Reaktion: Oxalsäure + Kaliumpermanganat haben früher Hempel und Harcourt und Esson beobachtet.

[2]) Bekanntlich (siehe Cloez und Guignet, Lieb. Ann. **108**, 378 u. C. R. **47**, 710. 1858) wird Cr_2O_3 in alkalischer Lösung rasch von $KMnO_4$ oxydiert.

[3]) Im Anschluss an diese Versuche wurde auch die Beobachtung gemacht, dass Kupfersulfat in alkalischer und neutraler (nicht in saurer) Lösung die obige Reaktion stark beschleunigt; dagegen übt Silbernitrat dieselbe Wirkung in saurer Lösung aus. Die beschleunigende Wirkung von $AgNO_3$ ist von Mermé (Compt. rend. **124**, 621) für die Reaktion $CO + KMnO_4$ angegeben (vergl. auch Marshall und Inglis, Proc. Roy. Soc. 1901—1902, **24** (II), 88); die katalytische Wirkung von $CuSO_4$ bei den Oxydationen mit $KMnO_4$ war bisher noch nicht bekannt.

[4]) Ann. Chim. Phys. (3) **55**, 374 (1858).

Hosted by Google

3. Hoogewerff und van Dorp[1]) haben gelegentlich eines Studiums der Oxydation von Alkaloiden die Beobachtung gemacht, dass Oxalsäure, welche in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat nicht reagiert[2]), bei der gleichzeitigen Oxydation von Ameisensäure von diesem Oxydationsmittel mitoxydiert wird.

Es sind also viele Fälle bekannt, wo die Oxydation von verschiedenen Substanzen mit Kaliumpermanganat durch Reduktionsmittel beeinflusst wird, und der Fall scheint sehr allgemein zu sein.

Als Deutung der Erscheinung hat noch Kessler die Ansicht ausgesprochen, dass dieselbe auf der Bildung eines intermediären Oxyds des Mangans (nach Kessler Mn_2O_3) beruht.

IV. Bromsäure, arsenige Säure, Bromwasserstoff.

Die Reaktion: Bromsaures Kalium + arsenige Säure verläuft eigentümlich: wenn man mit Essigsäure ansäuert, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch gleich Null; so z. B. veränderte eine Mischung von 10 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3, 10 ccm $^1/_{10}$-norm. $KBrO_3$, 5 ccm $^1/_1$-norm. CH_3COOH, 60 ccm H_2O ihren Jodtiter während zwei Wochen nicht merklich, dagegen genügt eine kleine Menge von Br'-Ion um die Reaktion in Gang zu setzen (siehe unten).

Bei grösserer Konzentration des H-Ions beginnt nach einiger Zeit die Reaktion von selbst, und ist sie einmal im Gange, so schreitet sie bis zum vollständigen Verbrauch der arsenigen Säure fort, wobei sich die Erscheinung der Anfangsbeschleunigung zeigt. Die erste „Keimungsperiode" oder „Inkubationszeit" (Ostwald) dauert 1—2 Tage und hängt von der Säurekonzentration ab; wenn dieselbe klein ist, so zeigen verschiedene zu gleicher Zeit und auf gleiche Weise angestellte Versuche keinen übereinstimmenden Verlauf, wie man aus folgenden Zahlen leicht ersehen kann: (in der Tabelle sind die Mengen der noch vorhandenen arsenigen Säure, welche durch Jodtitration bestimmt wurde, angegeben).

Tabelle 10.

25 ccm $^1/_{10}$-norm. $KBrO_3$, 25 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3, 10 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4, 90 ccm H_2O; je 10 ccm mit ca. $^1/_{120}$-norm. Jodlösung in überschüssiger $NaHCO_3$-lösung titriert.

	3. VII.	5. VII.	6. VII.	8. VII.	
A.	20·70	19·72	16·35	2·00	ccm der Jodlösung,
B.	20·70	20·55	19·05	5·12	„ „ „
C.	20·70	20·65	19·60	6·78	„ „ „

[1]) Lieb. Ann. **204,** 93 (1880).

[2]) P. de St. Gilles, loc. cit.

Hosted by Google

Bei grösserer Konzentration der Säure ist die Erscheinung viel regelmässiger und sowohl die „Inkubationsdauer", wie auch der weitere Verlauf der Kurven zeigen in verschiedenen Versuchen bessere Übereinstimmung.

Dasselbe Reaktionsgemisch mit $^2/_1$-norm. Schwefelsäure ergiebt:

Zeit	3. VII.	4. VII.									5. VII.
	12·00	10·20	11·20	12·20	1·20	2·20	3·20	4·20	5·20	6·20	
D.	20·70	17·55	16·70	15·80	14·82	13·80	12·60	11·40	10·30	9·05	0·00
E.	20·70	17·25	16·41	15·58	14·62	13·58	12·41	11·20	10·00	8·75	0·00

Wie die Fig. 3 zeigt, verlaufen die beiden Kurven parallel; der kleine konstante Unterschied ist jedenfalls unwesentlich und kann in anbetracht der längeren Versuchsdauer, von Zufälligkeiten abhängen. In diesem Falle kann man annehmen, dass arsenige Säure selbst den Anstoss zum Eintreten der Reaktion giebt, indem sie aus Bromsäure eine kleine Menge von Bromwasserstoff erzeugt; im ersten Falle ist es viel wahrscheinlicher, dass beim Pipettieren reduzierende Stäubchen ins Reaktionsgemisch gelangen, welche Bromsäure zu Bromwasserstoff reduzieren und dadurch die Reaktion in Gang setzen.

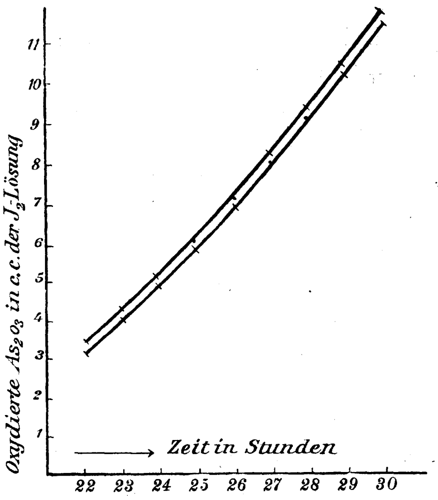


Fig. 3.

In der That genügt eine ausserordentlich kleine Menge von *Br*-Ion, um die Reaktion einzuleiten, wie die folgenden Versuche zeigen:

Tabelle 11.

25 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3, 25 ccm $^1/_{10}$-norm. $KBrO_3$, 10 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4, 60 ccm $H_2O = K$;

je 25 ccm des Reaktionsgemisches K sind vermischt mit:

		8. VII.	9. VII.	10. VII.	11. VII.
A.	5 ccm 10^{-3}-norm. KBr	11·68	11·25	10·52	6·50
B.	5 ccm 10^{-4}-norm. KBr	11 68	11·65	11·70	9·75
C.	5 ccm H_2O	11·65	11·65	11·62	8·75
D.	5 ccm H_2O	11·67	11·65	11·65	8·80

Im ersten Versuche, wo die Anwesenheit von *Br*-Ion noch deutlich

Hosted by Google

hervortritt, ist die Konzentration desselben im Reaktionsgemische gleich $^1/_{60000}$-norm.; in dieser Verdünnung ist Brom-Ion durch analytische Methoden kaum nachweisbar.

Wie schon erwähnt, zeigt die Reaktion der Bromsäure mit arseniger Säure in hohem Mass die Erscheinung der Anfangsbeschleunigung. Die Kurve verläuft zuerst gegen die Abscissenaxe konvex, überschreitet einen Inflexionspunkt, um schliesslich konkav zu werden. Diese Erscheinung wird dadurch sehr leicht erklärt, dass die Konzentration des Br-Ions während der Reaktion zunimmt. Wenn wir annehmen, dass die Geschwindigkeit der Oxydation des Arsenits durch Bromsäure praktisch gleich Null ist, und nur die Folge des primären Vorganges: $Br' + BrO_3'$ bildet, so lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Formel $\frac{dx}{dt} = Kx(A-x)$ ausdrücken, wo A die Anfangskonzentration der Bromsäure, x die reduzierte Bromsäure, d. i. die gebildete HBr, t die Zeit, und K eine Konstante ist.

Bei der Aufstellung der Formel wird angenommen: 1. dass die Reaktion $HBrO_3 + HBr$ nach der Gleichung $HBrO_3 + HBr = HBrO + HBrO_2$ verläuft und einen Vorgang zweiter Ordnung darstellt, wie es durch die Untersuchung von Judson und Walker[1]) bewiesen ist; 2. dass die Reaktion $HBrO + HBrO_2 + As_2O_3$ momentan verläuft und deshalb keinen Einfluss auf die Reaktionsgleichung ausübt; 3. dass die Reaktion $HBrO_3 + As_2O_3$ keine merkliche Geschwindigkeit besitzt.

Diese Formel kann auf ihre Richtigkeit dadurch geprüft werden, dass man die Reaktion bei Zugabe von verschiedenen Mengen von Br-Ion verfolgt. In diesem Falle ist $\frac{dx}{dt} = K(B+x)(A-x)$ oder integriert $K = \frac{1}{t(A+B)} \log \frac{(B+x)A}{(A-x)B}$, wo A die Anfangskonzentration von $HBrO_3$ und B die Anfangskonzentration von HBr bedeutet, x entspricht der reduzierten $HBrO_3$, resp. der hinzugekommenen HBr.

Die Tabelle 12 zeigt drei mit verschiedenen Mengen von Bromkalium angestellte Versuche; die Fig. 4 die zugehörigen Kurven. Die Titrationen ergeben die Konzentrationen der noch vorhandenen arsenigen Säure, und da die Anfangskonzentration von Bromsäure und arsenigen Säure äquivalent sind, so geben auch die Titrationen die Konzentration der noch vorhandenen Bromsäure, d. h. die Werte von $A-x$. Die Reaktion wird beim Titrieren durch Bikarbonat gehemmt.

[1]) Journ. Chem. Soc. **1898**, 410.

Hosted by Google

Die Konstante ergiebt in verschiedenen Versuchen übereinstimmende Werte, welche auch während der ganzen Dauer jedes einzelnen Versuches sich wenig ändern.

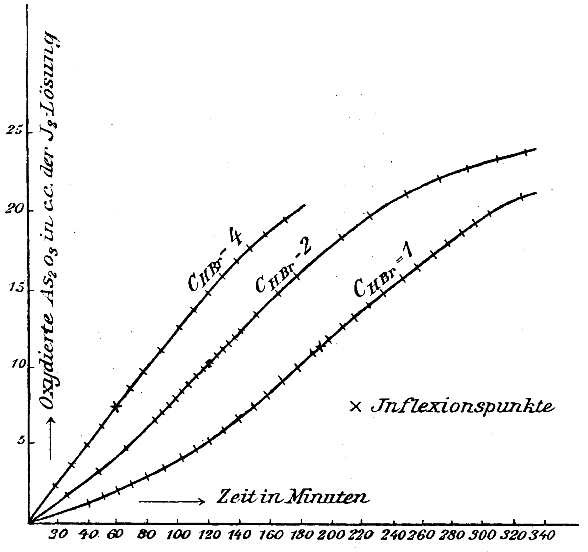


Fig. 4.

Tabelle 12.

25 ccm $^1/_{20}$-mol. $KBrO_3$, 25 ccm $^3/_{10}$-norm. As_2O_3, 20 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4, 75 ccm $H_2O = K$;

je 5 ccm mit $^1/_{100}$-norm. Jodlösung beim Überschuss von $NaHCO_3$ titriert.

I. $K + 5$ ccm $^1/_{40}$-mol. KBr. $A = 25$; $B = 2{\cdot}5$.

	$A - x$				$A - x$		
Zeit	α	β	$K.10^3$	Zeit	α	β	$K.10^3$
40	23·55	—	0·204	180	14·72	14·75	0·189
50	—	23·10	0·202	190	13·85	13·90	0·190
60	22·72	—	0·195	200	13·00	13·05	0·190
70	—	22·25	0·193	210	12·20	12·25	0·190
80	21·75	—	0·192	220	11·40	11·42	0·189
90	—	21·20	0·191	230	10·52	10·58	0·190
100	20·62	—	0·190	240	9·80	9·78	0·190
110	—	20·00	0·190	250	8·96	8·95	0·191
120	19·38	19·35	0·194	260	—	8·20	0·188
130	18·65	18·65	0·189	270	7·42	—	0·193
140	17·90	17·95	0·189	280	—	6·75	0·193
150	17·15	17·18	0·190	290	6·10	—	0·196
160	16·38	16·38	0·189	300	—	5·50	0·194
170	15·52	15·55	0·190	310	4·92	—	0·194

Hosted by Google

Zeit	$A-x$	$K.10^3$	Zeit	$A-x$	$K.10^3$
		II[1]). $K+5$ ccm $^1/_{20}$-mol. KBr. $A=25$, $B=5$.			
15	24·05	0·205	125	14·75	0·188
35	22·60	0·202	130	14·20	0·191
45	21·90	0·196	135	13·75	0·190
55	21·17	0·193	140	13·26	0·191
65	20·32	0·193	145	12·80	0·190
75	19·48	0·192	155	11·85	0·190
85	18·60	0·191	165	10·88	0·190
95	17·70	0·190	175	9·90	0·191
100	17·20	0·190	195	8·05	0·193
105	16·80	0·188	225	5·80	0·194
110	16·26	0·189	245	4·60	0·196
115	15·80	0·188	275	3·15	0·197
120	15·20	0·190			
		III[1]). $K+5$ ccm $^1/_{10}$-mol. KBr. $A=25$, $B=10$.			
10	23·80	0·194	70	16·09	0·191
20	22·55	0·199	75	15·45	0·191
25	21·95	0·194	80	14·78	0·191
30	21·32	0·197	85	14·12	0·191
35	20·68	0·193	90	13·48	0·191
40	20·05	0·192	100	12·18	0·191
45	19·40	0·193	110	10·92	0·195
50	18·75	0·192	120	9·78	0·192
55	18·08	0·190	130	8·68	0·193
60	17·42	0·191	150	6·72	0·192
65	16·75	0·191			

Da dieser Fall der chemischen Kinetik noch nicht untersucht wurde, so habe ich die oben aufgestellte Formel durch verschiedene Methoden kontrolliert.

1. Eine Änderung der Konzentration von arseniger Säure hat keinen merklichen Einfluss auf die Reaktionskonstante, wie aus der Tabelle 13 zu ersehen ist. Es ist zu beachten, dass übereinstimmend mit den geänderten Versuchsbedingungen die Konstante einen zweimal so grossen Wert hat, weil dieselbe als Konstante zweiter Ordnung von der zu Grunde gelegten Einheit[2]) abhängig ist; in der Tabelle sind die Werte $\frac{K.10^3}{2}$ angegeben. Die Versuche entsprechen dem Versuche II der Tabelle 12 und sind mit zweimal so kleinen Konzentrationen der arsenigen Säure ausgeführt.

---

[1]) Die Reihe stellt zwei vereinigte Versuche dar, in welcher abwechselnd jede zehn (resp. zwanzig) Minuten titriert wurde.

[2]) Die Einheit der Messung ist zweimal kleiner geworden, weil derselbe Anfangstiter (= 25 ccm Jodlösung) der zweimal so kleinen Anfangskonzentration der As_2O_3 im Reaktionsgemische ($^1/_{40}$-norm. statt $^1/_{20}$-norm.) entspricht.

Hosted by Google

Tabelle 13.

25 ccm $^3/_{10}$-norm. $KBrO_3$, 25 ccm $^3/_{20}$-norm. As_2O_3, 20 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4, 10 ccm $^1/_{40}$-mol. KBr, 70 ccm H_2O; je 10 ccm mit $^1/_{100}$-norm. Jodlösung titriert. Anfangstiter (A) = 25 ccm Jodlösung. B = 5.

Zeit	$A-x$		$\frac{K.10^3}{2}$	
	α	β	α	β
30	20·90	—	0·188	—
40	—	19·15	—	0·188
50	17·35	17·38	0·187	0·186
60	—	15·40	—	0·188
70	—	13·35	—	0·190
80	11·30	11·30	0·191	0·191
90	9·10	9·05	0·195	0·196
100	6·80	6·78	0·205	0·205
130	Br_2-Ausscheidung			

2. Die Lage des Inflexionspunktes stimmt mit der theoretisch berechneten überein. Für den Inflexionspunkt haben wir $\frac{d^2x}{dt^2} = KA - KB - Kx = 0$ und $x = \frac{A-B}{2}$. Wenn wir die umgesetzten Mengen (d. i. Δx) in Zeitabschnitten von je 20 Minuten Δt miteinander vergleichen, so bekommen wir aus der Tabelle 12 I folgende Zahlen:

Tabelle 14.

Δt	Δx		$A-x$	
	α	β	α	β
150—170	1·63	1·63	17·15—15·52	17·18—15·55
160—180	1·66	1·63	16·38—14·72	16·38—14·75
170—190	1·67	1·65	15·52—13·85	15·55—13·90
180—200	1·72*	1·70*	14·72—13·00	14·75—13·05
190—210	1·65	1·65	13·85—12·20	13·90—12·15
200—220	1·60	1·63	13·00—11·40	13·05—11·42

Somit liegt der Inflexionspunkt bei $A-x = \frac{14{\cdot}72 + 13{\cdot}00}{2} = 13{\cdot}86$, resp. bei $A-x = \frac{14{\cdot}75 + 13{\cdot}05}{2} = 13{\cdot}90$ und $x = 11{\cdot}14$, resp. 11·10. Nach der theoretischen Berechnung ist $x = \frac{25-2{\cdot}5}{2} = 11{\cdot}25$.

Dieselben Zahlen aus der Tabelle 12 II ergeben:

Δt	Δx	$A-x$
95—115	1·90	17·70—15·80
100—120	2·00	17·20—15·20
105—125	2·05	16·80—14·75
110—130	2·06*	16·26—14·20
115—135	2·05	15·80—13·75
120—140	1·94	15·20—13·26
125—145	1·95	14·75—12·80

Hosted by Google

Daraus folgt der Inflexionspunkt $A-x=\frac{16\cdot26+14\cdot20}{2}=12\cdot53$ und $x=9\cdot77$. Die theoretische Berechnung ergiebt $x=\frac{25-5}{2}=10\cdot00$.

Aus der Tabelle 12 III folgt:

Δt	Δx	$A-x$
30—50	2·57	21·32—18·75
40—60	2·63	20·05—17·42
50—70	2·66*	18·75—16·09
60—80	2·64	17·42—14·78
70—90	2·61	16·09—13·48

Im Inflexionspunkt ist $A-x=\frac{18\cdot75+16\cdot09}{2}=17\cdot42$ und $x=7\cdot58$. Der theoretische Wert ist $x=\frac{25-10}{2}=7\cdot50$.

3. Aus der Formel $\frac{dx}{dt}=K(B+x)(A-x)$ ist zu ersehen, dass $\frac{dx}{dt}$ bei kleineren Werten von x gleich KBA gesetzt werden kann, d. h., $\frac{dx}{dt}$ ceteris paribus ist proportional B. Da bei den oben angeführten Versuchen der Vorgang zu schnell vor sich geht, und infolgedessen auch die Änderung der Geschwindigkeit $\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right)$ zu gross ist, so führe ich hier eine andere Reihe von Versuchen an, welche bei kleineren Konzentrationen von H-Ionen, sowie bei kleineren Gesamtkonzentrationen ausgeführt wurden. Die Reaktion geht in diesen Fällen sehr langsam vor sich, und die Kurven verlaufen fast geradlinig, d. h. sie haben die Gestalt einer Kurve der Reaktion Null-ter Ordnung.

Tabelle 15.

K = 105 ccm H_2O, 20 ccm $^1/_{10}$-n. $KBrO_3$, 20 ccm $^1/_{10}$-n. As_2O_3, 5 ccm $^2/_1$-n. H_2SO_4,

A. K + 5 ccm $^1/_{20}$-mol. KBr, C. K + 5 ccm $^1/_5$-mol. KBr,

B. K + 5 ccm $^1/_{10}$-mol. „ D. K + 5 „ $^2/_5$-mol. „

Zeit in halben Stunden	A.	B.	C.	D.
0	13·10	13·12	13·08	13·12
1	—	12·91	12·62	12·10
2	12·85	12·62	12·08	10·95
3	—	—	—	9·80
4	12·60	—	11·10	8·96
5	—	11·85	—	8·08
6	12·30	—	—	7·25
7	—	11·35	9·60	
8	—	11·08	9·12	
9	11·80	10·80	8·70	

Hosted by Google

Zeit in halben Stunden	A.	B.	C.
10	—	10·53	8·30
11	—	10·28	7·88
12	11·30	10·00	7·50

Nach dem eben Gesagten müssen die Mengen der oxydierten arsenigen Säure für gleiche Zeitintervalle in verschiedenen Versuchen direkt proportional den Anfangskonzentrationen der Br-Ions sein, dies ist wirklich der Fall, wie die Tabelle 16 für $t = 1$, $t = 2$, $t = 4$ zeigt.

Tabelle 16.

Konzentration des Br-Ions	$X_{t=1}$	$\frac{X}{C_{Br'}}$	$X_{t=2}$	$\frac{X}{C_{Br'}}$	$X_{t=4}$	$\frac{X}{C_{Br'}}$
1	0·125*	0·125	0·25	0·25	0·50	0·50
2	0·21	0·105	0·50	0·25	1·08*	0·51
4	0·46	0·115	1·00	0·25	1·98	0·49
8	1·02	0·127	2·07	0·26	4·16	0·52

Die mit * bezeichneten Werte sind interpoliert.

Somit zeigt die aufgestellte Formel mit den Thatsachen gute Übereinstimmung, was darauf hinweist: 1. dass die Reaktion $HBrO_3 + HBr$ eine der zweiten Ordnung ist, und 2. dass keine Reaktionsstörungen eintreten. Der letzte Umstand scheint im Widerspruche mit der Erfahrung zu stehen, welche bei den analogen Reaktionen gemacht ist[1]); es sind indes dafür folgende Gründe vorhanden. Die Störungen dieser Reaktionen sind durch Jod-, resp. Bromausscheidung und H'-Ionverbrauch während der Reaktion bedingt; diese beiden Umstände kommen bei dem von mir untersuchten Falle nicht in Betracht: Brom wird nicht ausgeschieden und während der Reaktion entstehen[2]) sogar H-Ionen; die Versuche sind daher mit stärkeren Säurekonzentrationen ausgeführt, um den Einfluss der Konzentrationsänderung der H-Ionen möglichst zu vermeiden.

Da im vorliegenden Falle die direkte Oxydation der arsenigen Säure durch Bromsäure keine messbare Geschwindigkeit besitzt und nur die Folge der primären Reaktion $HBrO_3 + HBr$ bildet, so kann man arsenige Säure als Acceptor, Bromwasserstoff als Induktor betrachten; der ganze Vorgang wäre dann ein Beispiel der „Selbstinduktion“, weil der Induktor während der Reaktion selbst entsteht; dieser Umstand bildet zugleich die Ursache, weshalb in diesem Falle

[1]) Ostwald, Diese Zeitschr. 2, 127 (1888). — Burchardt, Diese Zeitschr. 2, 796 (1888). — Meyerhoffer, Diese Zeitschr. 2, 585 (1888). — Noyes, Diese Zeitschr. 18, 126 (1895). — Judson und Walker, Journ. Chem. Soc. 1898, 410.

[2]) Bei der Reaktion entstehen HBr und As_2O_5, sie sind stärker dissociiert als die Ausgangsstoffe, d. h. $HBrO_3$ und As_2O_3.

keine Rede von stöchiometrischen Verhältnissen der umgesetzten Mengen des Acceptors und Induktors sein kann, und daher lässt sich die wirksame Stufe nicht direkt bestimmen: es kann Br_2, $HBrO$ oder $HBrO_2$ sein; die beiden letzten sind jedenfalls wahrscheinlicher, weil deren Bildung[1]) mit der Reaktionsgleichung übereinstimmt.

Va. Bromsäure, arsenige Säure, Sulfit.

Bromsäure reagiert sehr rasch mit schwefliger Säure; wenn auch diese Reaktion nicht momentan verläuft, so ist sie dennoch nicht messbar; ist dabei Arsenit vorhanden, so wird es mitoxydiert. Die Induktionserscheinung lässt sich in folgendem Schema darstellen:

$$HBrO_3 + As_2O_3 = 0$$
$$HBrO_3 + SO_2 = +$$
$$\left.\begin{matrix} HBrO_3 + As_2O_3 \\ HBrO_3 + SO_2 \end{matrix}\right\} = +$$

Bromsäure erscheint als Aktor, schweflige Säure als Induktor, arsenige Säure als Acceptor.

Die Verfolgung des zeitlichen Verlaufes der Reaktion $HBrO_3 + As_2O_3 + SO_2$ lässt zwei Erscheinungen unterscheiden:

1. In den ersten 10—15 Minuten, welche erforderlich sind, um die schweflige Säure vollständig zu oxydieren, nimmt die Konzentration der arsenigen Säure sehr rasch ab; die Kurve, welche die Abhängigkeit der Konzentrationsabnahme der As_2O_3 von der Zeit graphisch darstellt, steigt fast parallel der Ordinatenaxe (siehe unten Fig. 5).

2. Nach Abschluss der ersten Periode geht der Prozess weiter, aber diesmal mit einer viel geringeren Geschwindigkeit; diese zweite Periode findet ihre Erklärung in der Reaktion der Bromsäure mit dem im ersten Stadium des Prozesses entstandenen Bromwasserstoff. Die Gesamtkurve erscheint somit geknickt, und da die Geschwindigkeiten in den beiden Perioden sehr verschieden sind, so tritt der Knickpunkt sehr scharf hervor. Der zweite Teil der Kurve entspricht offenbar derjenigen Reaktion, welche im vorigen Absatz betrachtet wurde, und braucht daher nicht näher betrachtet zu werden; ich möchte nur erwähnen, dass durch Zugabe verschiedener Quantitäten von schwefliger Säure nur die relativen Mengen von Bromwasserstoff und Bromsäure geändert werden, während die Summe der beiden konstant bleibt und der anfänglichen Konzentration der Bromsäure entspricht; wir geraten daher, ceteris paribus, bei

[1]) Vergl. Judson und Walker, loc. cit. Vergl. Noyes und Wason, Diese Zeitschr. 22, 210 (1897).

Tabelle 17.

5 ccm Na_2SO_3-Lösung = 76 ccm Jodlösung

	10 ccm verbrauchen ccm Jodlösung		$KBrO_3$ verbraucht durch		Induktions-faktor
	ohne SO_2[1]	mit SO_2	As_2O_3	SO_2	
A. 170 ccm H_2O 10 „ 1/10-n. $KBrO_3$ 10 „ 1/10-n. As_2O_3 5 „ 1/1-n. H_2SO_4 2·5 ccm Na_2SO_3 + 2·5 ccm H_2O 200 ccm	5·47	4·75	0·72	1·9	0·37
B 1. 150 ccm H_2O 20 „ $KBrO_3$ 20 „ As_2O_3 5 „ H_2SO_4 5 „ Na_2SO_3 200 ccm	10·95	9·60	1·35	3·8	0·35
B 2. 70 ccm H_2O 10 „ As_2O_3 10 „ $KBrO_3$ 5 „ H_2SO_4 2·5 ccm Na_2SO_3 + 2·5 ccm H_2O 100 ccm	10·95	9·65	1·30	3·8	0·34
C. 50 ccm H_2O 20 „ As_2O_3 20 „ $KBrO_3$ 5 „ H_2SO_4 5 „ Na_2SO_3 100 ccm	21·90 21·90	19·10 19·10	2·80 2·80	7·6 7·6	0·37
D. 20 ccm As_2O_3 20 „ $KBrO_3$ 5 „ H_2SO_4 5 „ Na_2SO_3 50 ccm	44·09	38·70	5·39	15·2	0·35

Zugabe verschiedener Mengen schwefliger Säure, in verschiedene Punkte einer und derselben Kurve, welche der Gleichung $\frac{dx}{dt} = Kx\,(a-x)$ entspricht (siehe S. 664). Diese Auffassung wird durch die Tabelle 19 (siehe S. 674) vollkommen bestätigt; aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass alle Kurven dieselbe Geschwindigkeitskonstante haben.

Bezüglich der ersten Periode des gesamten Vorganges besteht kein Zweifel, dass wir es hier nicht mit einer katalytischen Erscheinung zu thun haben, sondern dass die gleichzeitige Oxydation der schwefligen Säure

[1] Mit entsprechender Menge Wasser statt Sulfitlösung (Anfangstiter).

Hosted by Google

und arsenigen Säure gekoppelte Reaktionen sind, d. i. dass die umgesetzten Mengen der arsenigen und schwefligen Säure in einer bestimmten Beziehung (Induktionsfaktor) zu einander stehen müssen.

Die Versuche, welche zum Zweck der Messung des Induktionsfaktors angestellt wurden, ergaben folgende Resultate:

1. Der Induktionsfaktor, wenigstens in seinen unteren Grenzwerten, hängt nicht, wie die Tabelle 17 (siehe vorige Seite) zeigt, von der Gesamtkonzentration der reagierenden Stoffe ab.

Die Versuche der Tabelle 17 zeigen auch, dass bei diesen Versuchsbedingungen der Induktionsfaktor von der Konzentration der Wasserstoffionen nicht abhängt, da dieselbe in verschiedenen Versuchen im Verhältnis von 1 : 2 : 4 variiert wurde.

Die erste Titration (mit Jodlösung) wurde 15′ nach dem Vermischen ausgeführt; in dieser Zeit ist die Reaktion $HBrO_3 + SO_2$ vollständig zu Ende gelaufen. Die Titrationen geben die Konzentrationen der noch vorhandenen arsenigen Säure an; wird diese Zahl vom Anfangstiter der arsenigen Säure abgezogen, so bekommt man direkt die umgesetzte Menge des Acceptors (As_2O_3). Die Menge des umgesetzten Induktors (SO_2) wird durch die zugesetzte Menge desselben gegeben, weil die Reaktion $HBrO_3 + SO_2$ praktisch bis zum Ende geht. Das Verhältnis der beiden Zahlen, d. h. $\frac{F_{Acc.}}{F_{Ind.}}$, stellt den Induktionsfaktor dar.

2. Der Induktionsfaktor ist nicht merklich von der Konzentration des Bromats abhängig.

Tabelle 18.

10 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3, 5 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4, 5 ccm $Na_2SO_3 = K$,
5 ccm Na_2SO_3 = 55 ccm Jodlösung; je 5 ccm mit Jodlösung titriert.

	Titer der As_2O_3		Verbrauchte $HBrO_3$		Induktions-faktor
	ohne SO_2	mit SO_2	As_2O_3	SO_2	
A. K + 10 ccm $^1/_{10}$-norm. $KBrO_3$ 30 ccm H_2O	9·02	7·52	1·50	4·58	0·33
B. K + 20 ccm $KBrO_3$ 20 ccm H_2O	9·02	7·50	1·52	4·58	0·33
C. K + 40 ccm $KBrO_3$	9·02	7·40	1·62	4·58	0·35

3. Der Induktionsfaktor hängt hauptsächlich von der relativen Konzentration der arsenigen Säure und schwefligen Säure ab und wächst gleichzeitig mit dem Verhältnis $\frac{C_{As_2O_3}}{C_{SO_2}}$.

Hosted by Google

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass hier, wie in allen anderen Fällen, die Übereinstimmung an Parallelversuchen um so empfindlicher gegen die Änderungen der Versuchsbedingungen (Gesamtkonzentration, Art des Mischens, Diffusion u. s. w.) wird, je grösser der Induktionsfaktor ist; diese Thatsache ist wohl ohne weiteres verständlich. Gut übereinstimmende Zahlen habe ich bei folgenden Bedingungen erhalten: Zu einer Mischung von 25 ccm $^1/_{10}$-norm. $KBrO_3$; 25 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3; 20 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4; 70 ccm H_2O, welche vor dem Versuch im Thermostat vorgewärmt wurde, gab ich 10 ccm der ebenfalls vorgewärmten Na_2SO_3-Lösung, zu; nach Verlauf von 15 Minuten machte ich die erste Titration, indem ich 10 ccm der Reaktionsmischung mit verdünnter Jodlösung in Gegenwart von überschüssigem Bikarbonat titrierte.

Das Titrieren wurde weiter stündlich fortgesetzt, zum Zweck der Beobachtung der Geschwindigkeit der zweiten Periode der Reaktion ($HBrO_3 + HBr$) und schliesslich nach Ablauf von 2—4 Tagen wurde der Endtiter bestimmt. Diese letzte Messung ist notwendig zur Bestimmung der zugegebenen Menge des Sulfits. Da es unmöglich ist, eine Oxydation des Sulfits durch Luft während der Verdünnung und Zugabe zu dem Reaktionsgemisch zu vermeiden, so entbindet uns die Messung des Endtiters von der Notwendigkeit, eine genaue Feststellung der Sulfitlösungen vorzunehmen, und liefert genauere Resultate.

In der Tabelle 19 sind auch die Geschwindigkeitskonstanten der Folgereaktion[1]) gegeben, als deren Anfangspunkt in allen Berechnungen der Knickpunkt angenommen wird. Da die Bestimmung der relativen Konzentration von $HBrO_3$ und HBr in diesem Moment durch Berechnung der Resultate der drei Ablesungen geschieht (Anfangstiter — erste Titrationszahl + Endtiter), so muss man die Übereinstimmung in den Grössen der Konstanten für verschiedene Versuche (vergl. S. 671) als vollkommen genügend betrachten[2]).

Die dieser Tabelle zugehörigen Kurven sind in Fig. 5 verzeichnet (siehe Seite 674).

[1]) d. i. die Reaktion $HBrO_3 + HBr$.

[2]) Um die Konstanten dieser Tabelle mit denjenigen der Tabelle 12 (Seite 665) zu vergleichen, müssen diese letztere wegen der abgeänderten Titrationsbedingungen mit 3 dividiert werden und ergeben sodann eine gute Übereinstimmung, denn $\frac{0{\cdot}192 \times 10^3}{3} = 0{\cdot}64 \times 10^4$ statt $0{\cdot}62 \times 10^4$.

Hosted by Google

Tabelle 19.

Anfangstiter = 25·00 ccm $^1/_{150}$-norm. Jodlösung.

K = 25 ccm $^1/_{10}$-norm. $HBrO_3$, 25 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3, 20 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4, 70 ccm H_2O; je 10 ccm mit $^1/_{150}$-norm. Jodlösung titriert;

A. K + 10 ccm ca. $^1/_6$-norm. Na_2SO_3;
B. K + „ „ „ $^1/_8$- „ „
C. K + „ „ „ $^1/_{12}$- „ „
D. K + „ „ „ $^1/_{16}$- „ „
E. K + 10 ccm ca. $^1/_{24}$-norm. Na_2SO_3;
F. K + „ „ „ $^1/_{48}$- „ „
G. K + 5 „ „ $^1/_{48}$- „ „

Zeit	A.	B.	$K.10^4$	C.	$K.10^4$
15′	18·48	19·78		20·55	
75′	18·02	18·70	0·62	—	
115′	—	—		18·39	
175′	—	—		17·10	0·61
205′	17·40	16·66	0·65	16·48	0·62
265′	17·18	15·90	0·65	15·25	0·62
355′	—	—		13·60	0·63
∞	16·65	12·40		7·92	

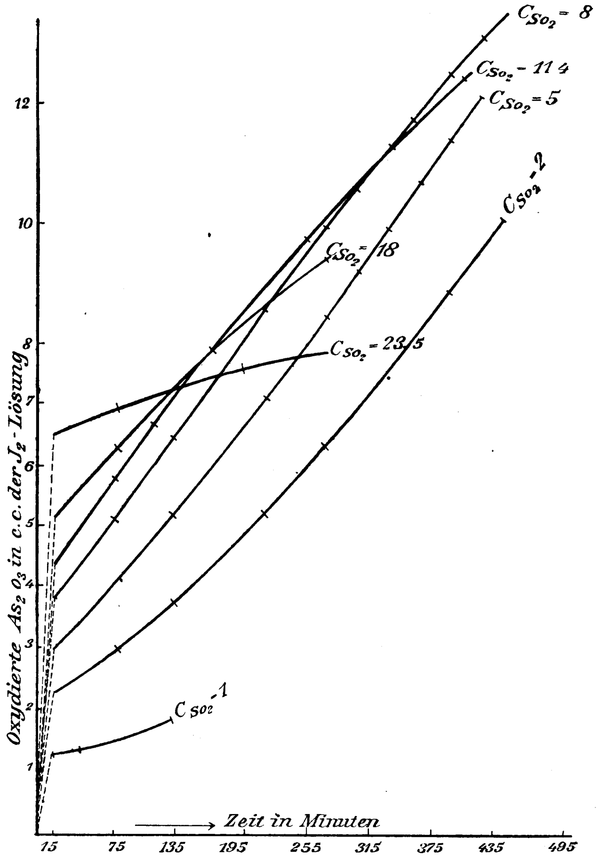


Fig. 5.

Zeit	D.	$K.10^4$	E.	$K.10^4$	F.	$K.10^4$	G.	F_1	G_1
15′	21·15		22·00		22·75		23·65	{22·80	23·70
75′	19·85		20·93		22·00		23·55	{22·90	
135′	18·52	0·62	19·78	0·62	21·18	0·63	23·20		
225′	16·45	0·62	17·88	0·62	19·78	0·62	22·85		
285′	15·10	0·62	16·50	0·62	18·68	0·62	—		
345′	13·80	0·63	15·10	0·63	17·50	0·62	—		
∞	5·78		3·45		1·40		0·70		

Der Induktionsfaktor wird auf folgende Weise bestimmt; er ist gleich dem Verhältnis der Menge arseniger Säure, die in den ersten 15′ oxydiert wird, zu der Menge der oxydierten schwefligen Säure, d. i. dem Endtiter, so z. B. ist der Induktionsfaktor für den Versuch D. gleich $\frac{25 - 21 \cdot 15}{5 \cdot 78} = 0 \cdot 66$.

In den angeführten Versuchen war der Induktionsfaktor gleich:

	$\frac{C_{As_2O_3}}{C_{SO_2}}$ [1]	$\frac{F_{As_2O_3}}{F_{SO_2}}$		
A.	1·5	0·39		
B.	2·00	0·42		
C.	3·10	0·56		
D.	4·30	0·66		
E.	7·20	0·87		
F.	17·80	1·60	1·57	1·50
G.	35·60	1·92	1·86	

Eine unabhängige Reihe von Parallelversuchen[2]) ergab folgende Resultate:

	$\frac{C_{As}}{C_{SO_2}}$ [2])	Anfangstiter = 21·90. Titer nach 15′	Endtiter	$\frac{F_{As}}{F_{SO_2}}$
A.	1·48	16·22	14·80	0·38
B.	2·10	17·20	10·85	0·43
C.	3·20	18·05	6·70	0·57
D.	4·50	18·65	4·80	0·68
E.	7·80	19·50	2·80	0·86

Wenn wir die Schwierigkeit der Messung des Induktionsfaktors welche von den zufälligen und unmerklichen Abweichungen bei der Herstellung der Mischung u. s. w. abhängig ist, in Betracht ziehen, so muss man die Übereinstimmung in den Endresultaten der beiden Versuchsreihen als sehr befriedigend betrachten.

Die eventuellen Fehler der Methode selbst bestehen in folgenden zwei Punkten:

---

[1]) Hier wie auch in der Tabelle 20 sind die absoluten Verhältnisse $\frac{C_{Acc}}{C_{Ind}}$ angegeben.

[2]) mit einer anderen Schwefligsäurelösung und anderer Jodlösung.

Hosted by Google

1. Wenn die Reaktion nicht ganz bis zu Ende geht, so sind die Endtiter zu hoch bestimmt. Durch eine ganze Reihe von Versuchen habe ich die Überzeugung gewonnen, dass die Reaktion praktisch bis ans Ende geht; ausserdem vermindert jedenfalls dieser Fehler den berechneten Induktionsfaktor.

2. Ich nehme an, dass in den ersten 15 Minuten die Oxydation der arsenigen Säure ausschliesslich auf Kosten der Reaktion $HBrO_3 + SO_2$ stattfindet, während in der That gleichzeitig diese Oxydation auch auf Kosten des schon gebildeten Bromwasserstoffs geschieht; da dieser Fehler eine Erhöhung des berechneten Induktionsfaktors zur Folge hat, so habe ich ihn dadurch eliminiert, dass ich auf Grund der Kurven der Folgereaktion ($HBrO_3 + HBr$) die Punkte, welche dem Moment des Vermischens entsprechen, extrapoliert habe. Derart korrigierte Werte des Induktionsfaktors sind in folgender Tabelle gegeben:

$\frac{C_{As_2O_3}}{C_{SO_2}} =$ 1·5	2·00	3·10	4·30	7·20	17·80	35·60
$\frac{F_{As_2O_3}}{F_{SO_2}} =$ 0·38	0·40	0·51	0·60	0·82	1·46	1·79

Wenn wir das Verhältnis $\frac{C_{As_2O_3}}{C_{SO_2}}$ auf der Abscissenaxe und den Induktionsfaktor auf der Ordinatenaxe abtragen, so bekommen wir die in Fig. 6 gegebene Kurve. Wie man aus der Kurve ersehen kann, steigt der Induktionsfaktor bei Vergrösserung des Verhältnisses von $\frac{C_{Acc.}}{C_{Ind.}}$ zuerst sehr bedeutend, dann aber geht es in eine Linie über, die fast parallel der Abscissenaxe verläuft; somit scheint das beobachtete Maximum des Induktionsfaktors das wirklich mögliche Maximum nahezu zu erreichen.

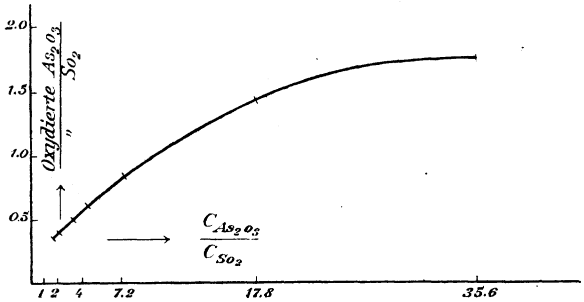


Fig. 6.

Was die Induktion bei $\frac{C_{As}}{C_{SO_2}} < 1$ anbelangt (d. i. bei einem Überschuss an schwefliger Säure), so beansprucht diese Grösse wenig theo-

Hosted by Google

retisches Interesse; daher sind von mir nur wenige Versuche angestellt, welche jedenfalls zeigen, dass sogar bei einem bedeutenden Überschuss an schwefliger Säure der Induktionsfaktor eine vollkommen messbare Grösse (0·15 bis 0·2.) erreicht.

Tabelle 20.

Anfangstiter: = 12 ccm Jodlösung, 5 ccm Na_2SO_3 = 76 ccm Jodlösung.
50 ccm $^1/_{10}$ norm. $KBrO_3$; 10 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3; 5 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4 = K, je 10 ccm mit Jodlösung titriert.

	Titer der As_2O_3	Verbraucht $KBrO_3$		Induktions-faktor	$\frac{C_{As_2O_3}}{C_{SO_2}}$
		As_2O_3	SO_2		
K + 10 ccm Na_2SO_3 15 ccm H_2O	8·45	3·55	17·0	0·21	0·70
K + 15 ccm Na_2SO_3 10 ccm H_2O	7·52	4·48	25·3	0·18	0·48
K + 25 ccm Na_2SO_3	5·65	6·35	42·0	0·15	0·28

Für die Deutung der Induktionserscheinung ist deren qualitative Seite wichtig, nämlich ob andere Reduktionsmittel, als schweflige Säure, analog der letzteren wirken. Ich untersuchte daher die Wirkung von Formaldehyd- und Ferroion.

Vb. Bromsäure, arsenige Säure, Formaldehyd.

Da die Reaktion Bromsäure mit Formaldehyd langsam vor sich geht, so ist man gezwungen, Formaldehyd im Überschuss zu nehmen; die hierbei resultierende Kurve unterscheidet sich von der bei schwefliger Säure beschriebenen: der Knickpunkt erscheint abgerundet, wie aus der Fig. 7 und der Tabelle 21 zu ersehen ist. Dennoch wird das Vorhandensein der Induktion durch das rasche Abnehmen des Titers der arsenigen Säure unzweideutig bewiesen; diese Oxydation von arseniger Säure kann nicht durch die Bildung von Bromwasserstoff (vergl. Absatz IV) während der Reaktion erklärt werden; sogar in

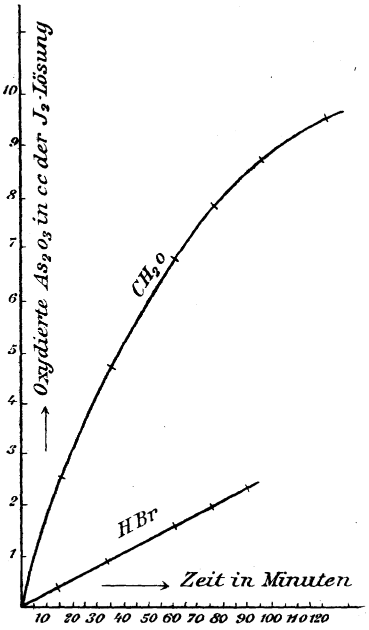


Fig. 7.

Gegenwart von einer dreimal so grossen Menge Bromwasserstoff, als diejenige, welche sich bei der Reaktion bilden kann, ist die Geschwindigkeit eine wesentlich geringere, als in Gegenwart von Formaldehyd, — wie es der Kontrollversuch III und die Figur 7 erweist.

Tabelle 21.

I.	II.	III.
50 ccm H_2O	50 ccm H_2O	50 ccm H_2O
10 „ $^1/_{10}$-n. $KBrO_3$	10 „ $^1/_{10}$-n. $KBrO_3$	10 „ $^1/_{10}$-n. $KBrO_3$
10 „ $^1/_{10}$-n. As_2O_3	10 „ $^1/_{10}$-n. As_2O_3	10 „ $^1/_{10}$-n. As_2O_3
5 „ $^1/_1$-n. H_2SO_4	5 „ $^1/_1$-n. H_2SO_4	5 „ $^1/_1$-n. H_2SO_4
5 „ H_2O	5 „ CH_2O ca. 5%	5 „ $^1/_{10}$-n. KBr

ccm Jodlösung.

Zeit in Min.	I.	II.	III.
15	15·50	13·00	15·15
35	15·50	10·80	14·60
60	—	8·70	13·90
75	—	7·70	13·50
90	—	—	13·10
95	—	6·85	—
123	15·50	6·02	—

Vc. Bromsäure, arsenige Säure, Eisenoxydul.

Da Eisensalze bekanntlich einen starken katalytischen Einfluss auf die Reaktion Bromsäure + Jodwasserstoff ausüben, so könnte man erwarten, dass sie auch die Reaktion $BrO_3' + Br'$ katalytisch beeinflussen und dadurch die Erscheinung komplizierter machen würden. Dies ist aber nicht der Fall; in Gegenwart von Eisenoxydul verläuft die Reaktion in ähnlicher Weise wie mit schwefliger Säure, und es resultiert eine Kurve, die ebenfalls geknickt erscheint, wie es aus der Fig. 8 u. 9 zu ersehen

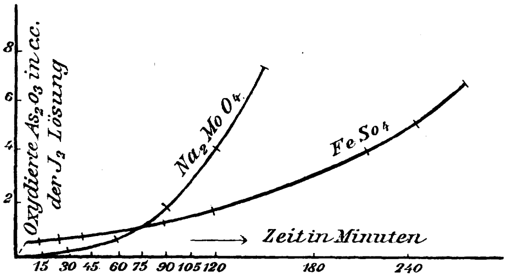


Fig. 8.

ist. Um die Wirkung von Eisenoxydul mit der Wirkung einer Substanz zu vergleichen, welche ausschliesslich als Katalysator auf die Reaktion $BrO_3' + Br'$ wirkt, ist auf der Fig. 8 ausserdem die Kurve der Reaktion Bromsäure + arsenige Säure in Gegenwart von Molybdänsäure gegeben.

Hosted by Google

Wie es ganz deutlich ist, sind die Wirkungen von Eisenoxydul und Molybdänsäure vollständig verschieden: das erste wirkt hauptsächlich während seiner eigenen Oxydation, und sodann hört seine Wirkung fast ganz auf, während Molybdänsäure sehr bedeutend die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber die Gestalt der Kurve ändert.

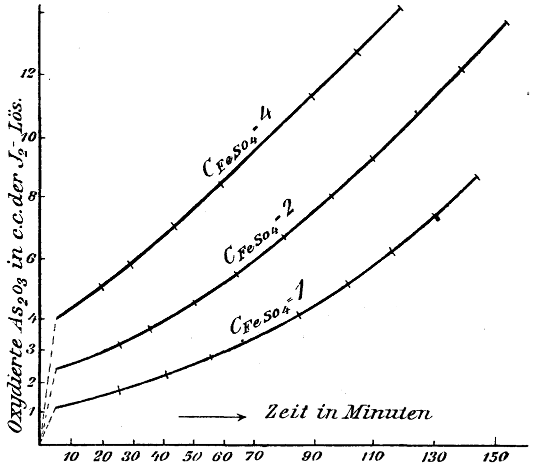


Fig. 9.

Tabelle 22.

A. 25 ccm $^3/_{10}$-norm. $KBrO_3$, 25 ccm $^3/_{10}$-norm. As_2O_3, 20 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4, 10 ccm $FeSO_4$ $^1/_{200}$-mol., 70 ccm H_2O. Anfangstiter = 24·40.

5′	24·00	90′	23·20
15′	23·90	120′	22·70
25′	23·82	210′	20·35
40′	23·72	240′	19·15
60′	23·58		

B. 25 ccm $^1/_{10}$-norm. $KBrO_3$, 25 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3, 20 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4, 20 ccm $^1/_{100}$-mol. Na_2MoO_4 60 ccm H_2O. Anfangstiter = 24·40.

30′	24·18	120′	20·20
60′	23·70	150′	16·80
90′	22·60		

C. 10 ccm $^3/_{10}$-norm. $KBrO_3$, 10 ccm $^3/_{10}$-norm. As_2O_3, 10 ccm $^1/_1$-norm. $H_2SO = K$. Anfangstiter = 24·60.

C I. K + 5 ccm $FeSO_4$ $^1/_{100}$-mol, 25 ccm H_2O:

5′	23·45	85′	20·52
25′	22·90	100′	19·50
40′	22·40	115′	18·50
55′	21·85	130′	17·30
65′	21·40		

Hosted by Google

CII. $K + 10$ ccm $FeSO_4$ $^1/_{100}$-mol, 20 ccm H_2O:

5′	22·20	80′	18·05
25′	21·50	95′	16·75
35′	21·00	110′	15·40
50′	20·20	125′	13·90
65′	19·25	140′	12·50

CIII. $K + 20$ ccm $FeSO_4$ $^1/_{100}$-mol, 10 ccm H_2O:

5′	20·70	80′	14·50
20′	19·60	90′	13·50
30′	18·90	105′	12·02
45′	17·70	120′	10·60
60′	16·30	135′	9·25

Über die Grösse des Induktionsfaktors bei dieser Reaktion sind von mir bis jetzt nur wenige Messungen ausgeführt, welche in der Tabelle 23 angegeben sind.

Tabelle 23.

I. 10 ccm $^3/_{10}$-n. $KBrO_3$, 10 ccm $^3/_{10}$-n. As_2O_3, 10 ccm $^1/_1$-n. $H_2SO_4 = K$.
A. $K +$ 5 ccm $^1/_{100}$-norm. $FeSO_4$, 25 ccm H_2O.
B. $K +$ 10 ccm $^1/_{100}$-norm. $FeSO_4$, 20 ccm H_2O.
C. $K +$ 20 ccm $FeSO_4$, 10 ccm H_2O.
Anfangstiter = 24·60.

	Titer der As_2O_3	Verbrauchte As_2O_3		Induktions-faktor	$\frac{C_{As_2O_3}}{C_{FeSO_4}}$
		durch Acceptor	durch Induktor		
A.	23·45	0·41	1·15	2·8	60
B.	22·20	0·82	2·40	2·9	30
C.	20·70	1·64	3·90	2·4	15

II. 10 ccm $^3/_{10}$-norm. $KBrO_3$, 10 ccm $^3/_{10}$-norm. As_2O_3, 10 ccm $^1/_1$-norm. $H_2SO_4 = K$.
A. $K +$ 5 ccm $^1/_{200}$-norm. $FeSO_4$, 25 ccm H_2O.
B. $K +$ 10 ccm $^1/_{200}$-norm. $FeSO_4$, 20 ccm H_2O.
C. $K +$ 20 ccm $^1/_{200}$-norm. $FeSO_4$, 10 ccm H_2O.
Anfangstiter = 24·60.

	Titer der As_2O_3	Verbrauchte As_2O_3		Induktions-faktor	$\frac{C_{As_2O_3}}{C_{FeSO_4}}$
		durch Acceptor	durch Induktor		
A.	24·00 24·03	0·205	0·60	2·93	120
B.	23·42	0·41	1·18	2·88	60
C.	22·40	0·82	2·20	2·68	30

Aus allen diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass verschiedene Reduktionsmittel die Induktionserscheinungen bei der Reaktion Bromsäure-, arsenige Säure hervorrufen können, und da die untersuchten Substanzen verschiedenen Klassen der Verbindungen angehören, so ist die Möglichkeit, die Ursache der Erscheinung nur in Komplexbildung zu suchen, ausgeschlossen.

Hosted by Google

Es sei noch erwähnt, dass nach der Untersuchung von Schaer[1]) arsenige Säure (Acceptor) durch Indigo ersetzt werden kann; bekanntlich wird Indigo von Chlorsäure, Bromsäure und Jodsäure nur langsam oxydiert, dagegen erfolgt die Oxydation sehr rasch, wenn gleichzeitig schweflige Säure durch dieselben Agenzien oxydiert wird. Einer der Versuche von Schaer hat ein besonderes Interesse, nämlich die Reaktion Jodsäure + schweflige Säure + Indigo; da Jod nicht im stande ist Indigo zu oxydieren, so ist die Erklärung der Erscheinung durch intermediäre Bildung von Jod vollständig ausgeschlossen.

Über die Induktionserscheinungen mit anderen Aktoren (Oxydationsmitteln) liegen nur Vorversuche mit Persulfat und Chlorsäure vor[2]), über deren quantitative Seite ich in kurzer Zeit mitteilen werde.

Alle mitgeteilten Thatsachen sprechen mit grosser Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Ursache der beschriebenen Induktionserscheinungen darin liegt, dass während der primären Reaktion eine labile Oxydationsstufe entsteht, welche sich zwischen den Induktor und Acceptor verteilt. Diese Zwischenstufe kann sowohl bei der Reduktion der Bromsäure als auch bei der Oxydation des Induktors (schweflige Säure, Formaldehyd, Ferrosalz) sich bilden; im ersten Falle kommen $HBrO$ und $HBrO_2$ in Betracht, im zweiten Perschwefligsäure und Eisensuperoxyd[3]). Im Falle des Eisens kann auch eine Komplexbildung zwischen Ferroion und Arsenit eine mitwirkende Rolle spielen.

VI. Bromsäure, arsenige Säure, Chromsäure.

Im vorhergehenden wurden die Induktionserscheinungen erörtert, wo die Reaktion Bromsäure, arsenige Säure durch Reduktionsmittel beeinflusst wurde; es existiert aber ein Fall, wo dieselbe Reaktion durch ein Oxydationsmittel, nämlich Chromsäure, induziert wird. In diesem Falle wird der primäre Vorgang durch die Reaktion: $As_2O_3 + H_2CrO_4$, der sekundäre durch die Reaktion: $As_2O_3 + HBrO_3$ dargestellt; wenn wir die früher angegebenen Bezeichnungen verwenden, so müssen wir arsenige Säure als Aktor, Chromsäure als Induktor und Bromsäure als Acceptor bezeichnen. Schematisch lässt sich die Erscheinung folgenderweise formulieren:

$$H_2CrO_4 + As_2O_3 = +$$
$$HBrO_3 + As_2O_3 = 0$$

[1]) Lieb. Ann. **323**, 32 (1901).

[2]) Vergl. auch Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie **89**, 1 (1863).

[3]) Die Bildung eines Formylsuperoxydes bei den Versuchsbedingungen ist kaum wahrscheinlich.

Hosted by Google

$$\left.\begin{matrix} H_2CrO_4 + As_2O_3 \\ HBrO_3 + As_2O_3 \end{matrix}\right\} = +.$$

Von ihrer äusseren Seite ist die Erscheinung ganz derjenigen mit schwefliger Säure analog; wir bekommen wiederum eine geknickte Kurve, deren einer Zweig der eigentlichen Induktion, deren anderer der Folgereaktion ($HBrO_3 + HBr$) entspricht. Derartige Kurven sind in der Fig. 10, die Zahlen in der Tabelle 24 angegeben; die Zahlen der Tabelle zeigen, wie im vorigen Falle, die Mengen des noch vorhandenen Arsenits, welches mit Jodlösung bestimmt wurde.

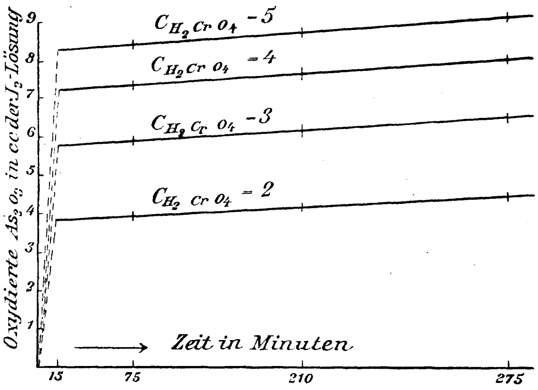


Fig. 10.

Tabelle 24.

50 ccm H_2O, 10 ccm $^1/_{10}$-n. As_2O_3, 10 ccm $^1/_{10}$-n. $KBrO_3$, 5 ccm $^1/_1$-n. $H_2SO_4 = K$.

A. $K + 5$ ccm H_2O (Kontrollversuch).
B. $K + 2$ ccm $^1/_{20}$-norm. $K_2Cr_2O_7 + 3$ ccm H_2O.
C. $K + 3$ ccm $^1/_{20}$-norm. $K_2Cr_2O_7 + 2$ ccm H_2O.
D. $K + 4$ ccm $^1/_{20}$-norm. $K_2Cr_2O_7 + 1$ ccm H_2O.
E. $K + 5$ ccm $^1/_{20}$-norm. $K_2Cr_2O_7$.

Zeit	A.	B.	C.	D.	E.
15 Min.	12·35	8·45	6·55	5·05	4·02
75 „	12·35	8·30	6·38	4·90	3·90
210 „	—	8·18	6·10	4·60	3·58
375 „	12·35	7·80	5·80	4·28	3·20
24 Stunden	12·20	3·20	1·30	0·00	0·00
48 „	11·90	0·00	0·00	—	—

Wenn wir den Induktionsfaktor bei verschiedenen Bedingungen untersuchen, so kommen wir zu einem nicht ganz erwarteten und jedenfalls ganz anderen Ergebnis, als mit schwefliger Säure. Schon der Habitus der Erscheinung unterscheidet sich von der Induktion durch schweflige Säure; sie ist viel regelmässiger, die Parallelversuche liefern

Hosted by Google

Tabelle 25.

I. 10 ccm $^1/_{10}$-norm. $KBrO_3$, 10 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3, 5 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4 = K.

	Titer der As_2O_3		Gesamte oxydierte As_2O_3		As_2O_3 verbraucht durch			Induktionsfaktor		$\frac{C_{BrO_3'}}{C_{CrO_4''}}$
					Induktor	Acceptor				
	I.	II.	I.	II.	I. u. II.	I.	II.	I.	II.	
A. K + 15 ccm H_2O	20·70	20·62	—	—	—	—	—	—	—	—
B. K + 5 ccm $^1/_{400}$-n. $K_2Cr_2O_7$ 10 ccm H_2O	19·85	—	0·85	—	0·26	0·59	—	2·30	—	80·0
C. K + 5 ccm $^1/_{200}$-n. $K_2Cr_2O_7$ 10 ccm H_2O	18·92	—	1·78	—	0·52	1·26	—	2·40	—	40·0
D. K + 1 ccm $^1/_{20}$-n. $K_2Cr_2O_7$ 14 ccm H_2O	17·28	17·00	3·32	3·62	1·03	2·39	2·59	2·30	2·50	20·0
E. K + 2 ccm $^1/_{20}$-n. $K_2Cr_2O_7$ 13 ccm H_2O	14·30	14·12	6·40	6·50	2·06	4·34	4·44	2·10	2·10	10·0
F. K + 3 ccm $^1/_{20}$-n. $K_2Cr_2O_7$ 12 ccm H_2O	10·50	10·70	10·20	9·92	3·09	7·11	6·83	2·30	2·20	6·6
G. K + 4 ccm $^1/_{20}$-n. $K_2Cr_2O_7$ 11 ccm H_2O	7·50	7·50	13·20	13·12	4·12	9·08	9·00	2·20	2·20	5·0
H. K + 5 ccm $^1/_{20}$-n. $K_2Cr_2O_7$ 10 ccm H_2O	4·70	4·15	16·00	16·47	5·15	10·85	11·32	2·10	2·20	4·0
I. K + 6 ccm $^1/_{20}$-n. $K_2Cr_2O_7$ 9 ccm H_2O	1·50	1·45	19·17	19·23	6·18	13·02	12·99	2·10	2·10	3·3
K. K + 7 ccm $^1/_{20}$-n. $K_2Cr_2O_7$ 8 ccm H_2O	in diesem Versuche bleibt überschüssige Chromsäure; arsenige Säure ist vollständig verbraucht.									

II. Derselbe Versuch mit zweimal kleinerer Gesamtkonzentration:
50 ccm H_2O, 10 ccm $^1/_{10}$-norm. $KBrO_3$, 10 ccm $^1/_{10}$-norm As_2O_3, 5 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4 = K.

	Titer der As_2O_3 I.	Titer der As_2O_3 II.	Gesamte oxydierte As_2O_3 I.	Gesamte oxydierte As_2O_3 II.	Induktor I. u. II.	Acceptor I.	Acceptor II.	Induktionsfaktor I.	Induktionsfaktor II.	$\frac{C_{BrO_3'}}{C_{CrO_4''}}$
A. K + 5 ccm H_2O	12·35	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B. K + 2 ccm $^1/_{20}$-n. $K_2Cr_2O_7$ 3 ccm H_2O	8·45	—	3·90	—	1·23	2·67	—	2·18	—	10·0
C. K + 3 ccm $^1/_{20}$-n. $K_2Cr_2O_7$ 2 ccm H_2O	6·55	—	5·80	—	1·85	3·95	—	2·16	—	6·6
D. K + 4 ccm $^1/_{40}$-n. $K_2Cr_2O_7$ 1 ccm H_2O	5·05	—	7·30	—	2·46	4·84	—	1·97	—	5·0

Hosted by Google

übereinstimmende Zahlen, und es machen sich nur selten bedeutende Abweichungen bemerkbar, welche bei der Reaktion $HBrO_3 + As_2O_3 + SO_2$ kaum zu vermeiden sind.

Die Versuche sind in der Tabelle 25 angegeben; die Zahlen der ersten Spalte geben die Mengen des noch vorhandenen Arsenits, welche in ccm der bei der Titration verbrauchten Jodlösung ausgedrückt sind. Da in diesem Falle arsenige Säure als Aktor erscheint, so giebt die Zahl der umgesetzten Menge derselben nicht direkt, wie im vorigen Falle, die oxydierte Menge des Acceptors, sondern die Menge des Aktors, welche durch den Induktor (H_2CrO_4) und den Acceptor ($HBrO_3$) verbraucht sind; diese Summe ist in der zweiten Spalte angegeben. Die Mengen des Arsenits, welche durch den Induktor (H_2CrO_4) verbraucht sind (Zahlen der dritten Spalte), werden direkt durch die zugesetzte Menge derselben bestimmt, weil die Reaktion $H_2CrO_4 + As_2O_3$ praktisch bis zum Ende vor sich geht. Die Menge des umgesetzten Acceptors (reduzierte $HBrO_3$) ergiebt sich schliesslich als Differenz der beiden letztgenannten Zahlen (vierte Spalte).

Die Titration geschah 15 Minuten nach dem Vermischen; dieses Zeitintervall ist genügend, um die Reaktion $H_2CrO_4 + As_2O_3$ bis zum Ende zu bringen.

Sogar bei einer grösseren Konzentration von Kaliumbichromat, d. i. bei einem kleineren Verhältnisse $\frac{C_{acc}}{C_{ind}}$ und grösseren Gesamtkonzentrationen ändert sich der Induktionsfaktor nicht beträchtlich, wie es folgende Versuche zeigen (Tabelle 26).

Tabelle 26.

Anfangstiter (10 ccm des Reaktionsgemisches) = 7·55 ccm Jodlösung.

	Titer der As_2O_3	As_2O_3 verbraucht		Induktions-faktor	$\frac{C_{BrO_3'}}{C_{CrO_4''}}$
		durch Induktor	durch Acceptor		
A. 25 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3, 15 ccm $^1/_{10}$-norm. $KBrO_3$, 5 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4, 5 ccm $^1/_{10}$-norm. $K_2Cr_2O_7$.	3·20	1·50	2·85	1·80	3·00
B. 25 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3, 10 ccm $^1/_{10}$-norm. $KBrO_3$, 5 ccm H_2O, 5 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4, 5 ccm $^1/_{10}$-norm. $K_2Cr_2O_7$.	3·70	1·50	2·35	1·60	2·00
C. 10 ccm $^1/_{10}$-norm. $KBrO_3$, 5 ccm H_2SO_4, 25 ccm $^1/_{10}$-norm. As_2O_3, 10 ccm $^1/_{10}$-norm. $K_2Cr_2O_7$.	1·65	3·00	2·88	—	1·00

Hosted by Google

Im letzten Versuche ist Bromsäure vollständig reduziert (2·88 von 3·00), obgleich das Verhältnis $\frac{C_{BrO_3'}}{C_{CrO_4''}} = 1$ ist.

Wenn wir die erhaltenen Zahlen als Kurve verzeichnen würden, analog derjenigen, welche auf S. 676 gezeichnet ist, so würden wir eine Linie bekommen, die fast parallel der Abscissenaxe verläuft, weil der Induktionsfaktor in weiten Grenzen konstant bleibt. Wäre der Induktionsfaktor wirklich konstant $\left(\text{d. i. } \frac{F_{BrO_3'}}{F_{CrO_4''}} = K\right)$, so müssten die umgesetzten Mengen der Bromsäure der Mengen der zugegebenen Chromsäure proportional sein; in der That, tragen wir auf die Abscissenaxe die Mengen der Chromsäure, auf die Ordinatenaxe aber die Mengen in der die Reaktion getretenen Bromsäure, so erhalten wir eine Linie, die einer Geraden sehr nahe kommt; diese Linie ist auf der Fig. 11 verzeichnet.

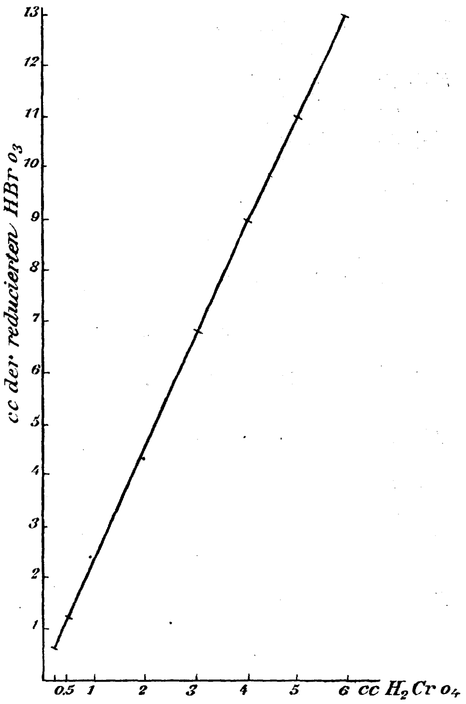


Fig. 11.

Ich führe noch zwei Versuchsreihen an, welche bei wechselnden Konzentrationen der arsenigen Säure (Tabelle 27) und der Bromsäure (Tabelle 28) ausgeführt sind, welche ebenfalls zeigen, dass bei diesen Bedingungen der Induktionsfaktor sich nicht bedeutend ändert.

In der letzten Tabelle ist ein Gang der Zahlen bemerkbar, er kann aber von Versuchsfehlern herrühren, weil bei überschüssigem Bromat die Geschwindigkeit der Reaktion $HBrO_3 + HBr$ sehr gross ist, wodurch sehr leicht ein Fehler entstehen kann.

Was die qualitative Seite der Erscheinung anbetrifft, so haben Handversuche gezeigt, dass Bromsäure durch andere Oxydationsmittel ersetzt werden kann, nämlich Chlorsäure und Eisenoxydsalze; weniger sichere Resultate ergeben Persulfat und Wasserstoffsuperoxyd[1]). Da-

[1]) In dieses Gebiet scheint auch die Beobachtung von Kessler zu gehören,

Hosted by Google

gegen scheint Chromsäure und arsenige Säure eine spezifische Rolle im Vorgange zu spielen, so giebt z. B. die Reaktion $HBrO_3 + As_2O_3 + KMnO_4$ keine Induktionserscheinung.

Tabelle 27.

10 ccm $^1/_{10}$-norm. $KBrO_3$, 5 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4, 5 ccm $^1/_{20}$-norm. $K_2Cr_2O_7$ = K.

		Anfangstiter der AsO_3	Titer der As_2O_3 nach dem Versuch	Gesamtverbrauch der As_2O_3	Verbrauchte As_2O_3 durch Induktor	Verbrauchte As_2O_3 durch Acceptor	Induktionsfaktor	Relative Konzentration der As_2O_3 im Reaktionsgemisch
A.	K + 10 ccm $^1/_{10}$-n. As_2O_3, 30 ccm H_2O	2·60	0·40	2·20	0·65	1·55	2·30	1
B.	K + 20 ccm $^1/_{10}$-n. As_2O_3, 20 ccm H_2O	5·20	3·18	2·02	0·65	1·37	2·10	2
C.	K + 30 ccm $^1/_{10}$-n. As_2O_3, 10 ccm H_2O	7·80	5·55	2·25	0·65	1·60	2·40	3
D.	K + 40 ccm $^1/_{10}$-n. As_2O_3	10·40	8·05	2·30	0·65	1·70	2·60	4

Tabelle 28.

3 ccm H_2O, 10 ccm $^1/_{10}$-n. As_2O_3, 5 ccm $^1/_1$-n. H_2SO_4, 2 ccm $^1/_{20}$-n. $K_2Cr_2O_7$ = K.

Anfangstiter der As_2O_3 = 12·40 ccm Jodlösung.

		Anfangstiter der AsO_3	Titer der As_2O_3 nach dem Versuch	Gesamtverbrauch der As_2O_3	Verbrauchte As_2O_3 durch Induktor	Verbrauchte As_2O_3 durch Acceptor	Induktionsfaktor	Relative Konzentration des $KBrO_3$ im Reaktionsgemisch
A.	K + 5 ccm $^1/_{20}$-n. $KBrO_3$, 60 ccm H_2O	12·40	8·50	3·90	1·24	2·66	2·10	1
B.	K + 10 ccm $^1/_{20}$-n. $KBrO_3$, 55 ccm H_2O	„	8·15	4·25	„	3·01	2·40	2
C.	K + 10 ccm $^1/_{10}$-n. $KBrO_3$, 55 ccm H_2O	„	7·98	4·42	„	3·18	2·50	4
D.	K + 20 ccm $^1/_{10}$-n. $KBrO_3$, 45 ccm H_2O	„	7·84	4·56	„	3·32	2·60	8
E.	K + 40 ccm $^1/_{10}$-n. $KBrO_3$, 25 ccm H_2O	„	8·06	4·34	„	3·10	2·50	16
F.	K + 50 ccm $^1/_{10}$-n. $KBrO_3$, 15 ccm H_2O	„	8·00	4·40	„	3·16	2·50	20
G.	K + 60 ccm $^1/_{10}$-n $KBrO_3$, 5 ccm H_2O	„	8·05	4·35	„	3·11	2·50	24

Ich werde mich enthalten, eine Deutung der beschriebenen Beobachtungen auszusprechen, weil die Ursache der Erscheinung noch nicht klar genug erscheint, vermutlich ist dieser Fall der Thieleschen Reaktion (siehe Absatz II) analog, es kommen aber auch andere Möglichkeiten der Deutung in Betracht, welche im theoretischen Teile besprochen werden sollen.

---

dass bei der Oxydation von Stannochlorid und arseniger Säure mit Chromsäure Sauerstoff als Acceptor an der Oxydation teilnimmt; Pogg. Ann. **96**, 332 (1855); **113**, 142 (1861); vergl. Löwenthal, Journ für prakt. Chemie **76**, 484; **79**, 473; **86**. 193

Schluss.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

1. Es sind einige Fälle der chemischen Induktion, welche in der Litteratur bekannt waren, qualitativ und quantitativ untersucht worden, indem neue Acceptoren oder Induktoren zur Verwendung kamen:

a. Fehlingsche Lösung + Oxydationsmittel (nach Millon),

b. Ammoniak + Hypochlorit in Gegenwart von Oxydationsmitteln (nach Thiele),

c. Oxysäuren + Chromsäure + arsenige Säure (nach Kessler),

d. Oxysäuren + Permanganat + Reduktionsmittel „ „ ,

e. Oxysäuren + Chromsäure + schweflige Säure „ „ .

2. Es sind einige neue Fälle der Induktion untersucht worden:

a. Bromsäure + arsenige Säure + schweflige Säure (resp. Formaldehyd oder Ferroion).

b. Bromsäure + Chromsäure + arsenige Säure.

3. Es ist ein Fall der Selbstinduktion (Bromsäure + arsenige Säure + Bromwasserstoff) untersucht und mathematisch behandelt worden.

4. Es sind kurz die wahrscheinlichsten Deutungen der Induktionserscheinungen mitgeteilt worden. Es geht aus denselben hervor, dass die „Koppelung" der Reaktionen in homogenem Medium von verschiedenen Ursachen abhängig sein kann. Es kommen hier in erster Linie folgende drei Möglichkeiten[1]) in Betracht:

A. Koppelung durch in sich stabile Zwischenstufe,

B. Koppelung durch in sich labile Zwischenstufe,

a. die wirksame Zwischenstufe wird durch eine Verbindung des Aktors mit dem Induktor gebildet,

b. die wirksame Zwischenstufe stellt eine labile Oxydationsstufe des Aktors oder des Induktors dar.

In die erste Gruppe (A.) gehört wahrscheinlich der Fall Chromsäure + Oxysäure + arsenige Säure, in die zweite (B. a.) die Reaktion Hypochlorit + Ammoniak + Permanganat[2]).

---

[1]) Dazu kommen noch die Möglichkeiten der Koppelung durch Änderung der Reaktionsgeschwindigkeiten, durch Potentialverschiebung und auch andere. Diese sollen in dem theoretischen Teile zur Besprechung kommen.

[2]) In diese Gruppe kann man formell die Sauerstoffaktivierungen einbringen, in welchen die Bildung eines Peroxydes wahrscheinlich ist, weil die Peroxyde als Verbindungen des Induktors (Benzaldehyd, Terpene u. s. w.) mit dem Aktor (O_2) aufgefasst werden können.

Hosted by Google

Der Fall mit labiler Zwischenstufe (B. b.) wird durch die Reaktion von Millon und die Reaktion Bromsäure + arsenige Säure + schweflige Säure, resp. Ferroion dargestellt. Dieser Fall hat jedenfalls das grösste theoretische Interesse, weil er eine Deutung des Mechanismus der Oxydationsvorgänge mit sich bringen kann und die Existenz der labilen Zwischenstufe, welche gewöhnlich nicht zur Äusserung kommt, anschaulich macht.

Es sei an dieser Stelle nochmals[1]) betont, dass alle diese Klassen der Reaktionskoppelung nicht nur bei Oxydationsprozessen, sondern bei allen möglichen Vorgängen sich wiederfinden, wie z. B. Chlorierungen, Hydratationen und sogar organischen Synthesen; daher hat die nähere Untersuchung der Induktionserscheinung, abgesehen von dem theoretischen Interesse, auch eine praktische Bedeutung.

Ich möchte daher noch einmal hervorheben, dass Schönbein und Kessler die Eigentümlichkeit der von ihnen entdeckten Erscheinung erkannt und als besondere Klasse der chemischen Vorgänge charakterisiert haben; über die Deutung der Erscheinung hatte sich Kessler nicht ausgesprochen, dafür aber finden wir in einer Arbeit von Schönbein[2]) den interessanten Gedanken, welcher auch nach 50 Jahren seinen Reiz nicht verloren hat, und welchen ich daher wörtlich citieren will:

„Shakespeare sagt, dass zwischen Himmel und Erde noch viele Dinge vorhanden seien, von denen die Philosophen sich nichts träumen lassen, und so dürfte es auch zwischen dem Zustande, in welchem zwei Materien nach erfolgter chemischer Verbindung existieren, und demjenigen, worin sie sich in ihrer Gesonderheit befinden, noch Mittelstände geben, von denen die heutige Chemie ebenfalls noch keine Ahnung hat. Es könnte sich später zeigen, dass die Bildung einer jeden chemischen Verbindung nur der Schlussakt einer Reihe von Thätigkeiten oder Veränderungen ist, die zwischen den Körpern von dem Augenblicke an beginnen, wo sie miteinander in Berührung geraten, und welche erst dann endigen, wenn die neue Verbindung gänzlich zu Stande gebracht ist. Und möglicher, für mich wahrscheinlicher Weise machen gerade diejenigen Vorgänge, welche in den Stoffen unmittelbar vor ihrer sogenannten Vergesellschaftung stattfinden, den wichtigsten Teil der Chemie, die eigentliche Dynamik dieser Wissenschaft aus.“

---

[1]) Vergl. Luther, Zeitschr. f. Elektr. **8**, 647 (1902).

[2]) Über Sauerstoffaktivierung durch metallisches Quecksilber: Journ. f. prakt. Chemie **55**, 1 (1 52).

Zum Schluss halte ich es für eine angenehme Pflicht, den Herren Prof. Ostwald, Prof. Wagner, Dr. Bodenstein und Dr. Böttger meinen besten Dank für die mir gelegentlich erteilten Ratschläge auszusprechen. Besonders aber möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Subdirektor Dr. Luther für die Anregung zu dieser Arbeit, für das weitgehende Interesse an derselben und für seine liebenswürdige Unterstützung, welche mir während der ganzen Arbeit zu Teil wurde, meinen herzlichsten Dank wiederholen.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, 19. Dezember 1902.

Hosted by Google

Untersuchungen über die Dissociation von Schwermetallsalzen.

I. Über Quecksilberstickstoffsalze.

Von

H. Ley und **K. Schaefer.**

1. Atom und Radikalaffinität bei Metallsalzen.

Die Grenze zwischen den wasserstoffhaltigen Verbindungen, welche man allgemein als „Säuren" bezeichnet, und jenen, welche bei neutraler Reaktion sich dennoch in einigen Punkten, z. B. bezüglich der Salzbildung, wie Säuren verhalten, ist sehr unbestimmt.

Die Dissociationstheorie schien eine genaue Unterscheidung zu ermöglichen: Man hätte nur solche Verbindungen als Säuren ansprechen können, welche befähigt sind, Wasserstoffionen auszusenden. Allein eingehendere Untersuchungen zeigten, dass die meisten Wasserstoffverbindungen dissociiert sind, wenn auch zum Teil in sehr geringem Grade, wie Wasser, Rohrzucker etc., und es erscheint die Vermutung nicht unbegründet, dass alle wasserstoffhaltigen Verbindungen, selbst die als ganz indifferent geltenden Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, in bestimmtem Grade dissociiert sind, wenn auch exakte Messungen zur Zeit noch nicht vorliegen. Dieselben Verhältnisse treffen wir auch bei den Salzen oder allgemein Metallverbindungen an, wenn wir den Wasserstoff der Säure HnX durch ein Metall M von der Wertigkeit n ersetzen.

Hier ist die Grenze zwischen „Salzen" und sogenannten „Organometallen" ebenfalls sehr unbestimmt, denn wir finden alle Abstufungen im Dissociationsgrade von den stark dissociierten typischen Salzen, wie $NaCl$, NH_4Cl etc. bis zu Stoffen wie $Hg(CN)_2$, bei denen nur ein minimaler Betrag elektrolytischer Dissociation nachweisbar ist, und die häufig zu den organischen Metallverbindungen gerechnet wurden. Die angedeuteten grossen Unterschiede im Dissociationsgrade der Salze oder, allgemeiner gesprochen, Metallverbindungen, weisen darauf hin, dass die Dissociation der Wasserstoffverbindung nach Einführung eines Metall-

Hosted by Google

atoms in einer für das letztere charakteristischen Weise verändert, bald verstärkt, bald verringert wird. Ausser der Tendenz zur Aufnahme von elektrischen Ladungen, wodurch das Metall und das andere Atom oder Radikal der Metallverbindung in Form von Ionen auftreten (Elektroaffinität), kommt mehr oder weniger noch eine Affinität zwischen Metall und Atom, resp. Radikal in Frage, welche man Atom-, resp. Radikalaffinität nennen wird[1]). Beide Tendenzen bestimmen die Natur der Salze. Ein Grenzfall liegt einerseits vor, wenn die Atomaffinität eine Dissociation annähernd verhindert, wie dies bei den Organometallen, bei manchen Cyaniden und Rhodaniden, z. B. Eisenrhodanid etc. der Fall ist. Andererseits tritt der Einfluss der Atomaffinität bei grösseren Verdünnungen fast ganz zurück, wenn beispielsweise die Dissociation der Salze von der Natur der zu Grunde liegenden Säure unabhängig ist. Dieser Fall ist bei den Alkalisalzen in verdünnter Lösung annähernd realisiert. Von diesen Gesichtspunkten aus können wir demnach folgende wichtigeren Fälle der Salzbildung unterscheiden.

1. Kombinieren wir das Metallion mit den Anionen $A_1, A_2 \dots A_n$, bei denen die Dissociation der Wasserstoffverbindungen in der Reihe $HA_1, HA_2 \dots HA_n$ zunimmt, so kann folgendes eintreten:

a. Die Dissociation der Salze ist annähernd gleich. Wir finden dieses bei den Alkalisalzen der Säuren:

$$CH_3CO_2H,\ CH_2Cl.CO_2H,\ CHCl_2.CO_2H,\ CCl_3.CO_2H \text{ etc.}$$

bei höheren Verdünnungen erfüllt. Ist die Säure sehr schwach, so tritt als einzige Komplikation Hydrolyse des Salzes auf, deren Grösse nach den von Arrhenius gegebenen Regeln zu berechnen ist.

b. Die Dissociation der Salze nimmt in der Reihe MA_1 bis MA_n zu. Dieses Verhalten zeigen manche Salze, besonders Schwermetalle der halogensubstituierten Karbonsäuren:

$$CH_3CO_2H,\ CH_2Cl.CO_2H,\ CHCl_2.CO_2H,\ CCl_3.CO_2H,$$

so dass das Salz der schwächeren Säure auch weniger dissociiert ist als das der stärkeren. Eine derartige Beeinflussung der Dissociation durch die Natur der Anions ist weitgehend bei Cer- und Lanthansalzen vorhanden. Das Ceroacetat ist bei sehr geringer Hydrolyse weniger dissociiert als ein Cersalz einer starken Säure[2]).

Die bei den Merkurisalzen schwacher sauerstoffhaltiger Säuren beobachteten Leitfähigkeiten[3]) scheinen in gleichem Sinne gedeutet werden

[1]) Vergl. Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 459.

[2]) Siehe Diese Zeitschr. **30**, 241 (1899).

[3]) H. Ley und H. Kissel, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1357.

Hosted by Google

zu müssen, nur wird hier die Erscheinung durch erhebliche Hydrolyse getrübt; das gleiche gilt wohl für die von Dittrich untersuchten Uranylsalze[1]). Beobachtungen von Kahlenberg[2]), Calame[3]), sowie eigene noch nicht publizierte Versuche weisen ferner darauf hin, dass auch bei $Cu^{\cdot\cdot}$-, $Pb^{\cdot\cdot}$-, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzen der erwähnte Einfluss des Anions hervortritt. Die zuletzt genannten Kationen verhalten sich demnach dem Kation der Säuren, dem Wasserstoffion analog.

Die Regel, dass die Dissociationsgrade der Metalle, speziell Schwermetallsalze, sich in dieselbe Reihenfolge einordnen wie diejenigen der Säuren, scheint in erster Linie für verhältnismässig einfach gebaute Verbindungen, so die Karbonsäuren und deren Halogensubstitutionsprodukte ($CH_3.CO_2H$, $CH_2Cl.CO_2H$, $CHCl_2CO_2H$ etc.) zu gelten. Verschiedene Beobachtungen bei *Cu*- und *Co*-Salzen hydroxylsubstituierter Karbonsäuren weisen vielmehr darauf hin, dass diese Salze, z. B. *Cu*- und *Co*-Laktat, $CH_3CH(OH)CO_2Me$, weniger dissociiert sind, als die entsprechenden Salze der nichtsubstituierten, schwächeren Säure, z. B. die Propionate $CH_3CH_2CO_2Me$. Ob hier auch die Hydroxylgruppe an der Salzbildung teilnimmt, oder ob sich komplexe Salze durch Zusammentritt mehrerer Moleküle des einfachen Salzes bilden, wie dieses z. B. Bredig[4]) bei einigen *Mg*-Salzen organischer Säuren annimmt, muss erst genauer untersucht werden.

2. Ist die Dissociation der Wasserstoffverbindungen HA_1 bis HA_n annähernd gleich, so hängt es wieder von der Natur des Metalles ab, ob:

a. die Dissociation der Salze ebenfalls annähernd gleich ist (KCl, $KSCN$) oder:

b. eine Verschiedenheit auftritt, ($FeCl_3$ ist weitgehend, $Fe(SCN)_3$ sehr wenig dissociiert, während nach Ostwalds Messungen[5]) die beiden Säuren in Bezug auf ihre Dissociation identisch sind).

Gerade der letzte Fall der Salzbildung hat ein besonderes Interesse und zeigt — es wurde das schon bei anderer Gelegenheit hervorgehoben[6]) — dass bei manchen Schwermetallatomen eine individuelle Vorliebe für andere metalloide Atome oder Atomgruppen vorhanden ist. Eine ähnliche stark ausgesprochene Radikalaffinität finden wir u. a.

a. zwischen Eisen (Ferrieisen) und manchen schwefelhaltigen Komplexen, Rhodan, Xanthogensäure etc., ferner scheint eine starke Affinität zwischen Eisen und gewissen sauerstoffhaltigen Gruppen zu bestehen, wodurch die meist intensiv gefärbten Ferrisalze zustandekommen, welche

---

1) Diese Zeitschr. **29**, 449 (1899).
2) Diese Zeitschr. **15**, 577 (1894).
3) Diese Zeitschr. **27**, 401 (1898).
4) Diese Zeitschr. **13**, 200 (1894).
5) Diese Zeitschr. **2**, 100 (1899).
6) Diese Zeitschr. **30**, 200 (1899).

Hosted by Google

der sogen. Eisenchloridreaktion zu Grunde liegen[1]); in diese Klasse gehören höchst wahrscheinlich auch die Ferriverbindungen der Oxychinone (Alizarin und Isomere, Farblacke).

Auch bei manchen Ferrosalzen ist die Tendenz zur Bildung wenig dissociierter und meist intensiv gefärbter Salze angedeutet; so geben Ferrosalze mit manchen Harnstoffabkömmlingen (z. B. Nitrosoguanidin[2]), intensive Färbung bei sehr geringer Ferroionenkonzentration.

b. gehören in diese Kategorie eine Reihe von Kupfersalzen, in denen wahrscheinlich eine durch geringe elektrolytische Dissociation ausgezeichnete Kupferstickstoffverbindung anzunehmen ist. Noch weit geringer scheint die Dissociation bei den Kupferbindungen des Biurets[3]) und verwandter Stoffe zu sein, Biguanidkupfer[4]) Guanylharnstoffkupfer[5]), Dicyanamidinkupfer[6]) etc.

c. ist bei vielen Merkurisalzen eine bestimmte Atom-, resp. Radikalaffinität entwickelt. Bekannt ist vor allem der Unterschied zwischen Quecksilberhalogenen und Quecksilbersauerstoffsalzen hinsichtlich der Dissociation[6]); auffällig ist ferner die geringe Ionenkonzentration bei manchen Quecksilberstickstoffsalzen wie Merkuriamiden und -imiden.

Mit letzteren in vieler Hinsicht interessanten Salzen befasst sich die vorliegende Arbeit.

2. Zur Dissociation der Merkurisalze.

Seit langem ist bekannt, dass die Dissociation der Merkurisalze in entscheidender Weise durch die Art der Bindung zwischen Metall und Radikal bedingt wird. Wie schon früher von H. Ley und H. Kissel[7]) betont wurde, unterscheiden sich Merkuristickstoff- und Merkurisauerstoffsalze in sehr charakteristischer Weise.

1. Bei Merkurisauerstoffsalzen ist meistens erhebliche oder doch merkliche Dissociation vorhanden. Diesem entspricht die leichte Spaltbarkeit dieser Salze und die Neigung zu Umsetzungen selbst mit wenig dissociierten Verbindungen wie Kohlenwasserstoffen (Einführung der

[1]) W. Wislicenus, Tautomerie (Arendsche Sammlung); eine Zusammenstellung der Säuren, welche die Eisenreaktion geben, siehe bei Hantzsch und Desch, Lieb. Ann. **323**, 1, die eine Reihe dieser Eisenverbindungen von physikalisch-chemischem Standpunkte untersuchten.

[2]) Thiele, Lieb. Ann. **270**, 21.

[3]) Über die Biuretreaktion siehe Schiff, Lieb. Ann. **299**, **236**.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 176. [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **7**, 446.

[6]) Siehe besonders Luther, Diese Zeitschr. **36**, 402 (1901); Morse, Diese Zeitschr. **41**, 409 (1902); Ley und Kissel, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1357.

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1357.

Hosted by Google

Gruppe $(Hg - C_2H_3O_2)'$ in Benzol, Thiophen etc. mit Hilfe des Merkuriacetats). In Lösungen macht sich Hydrolyse geltend, die bei höherer Temperatur einen bedeutenden Betrag annehmen kann. Mit schwachen Säuren findet anscheinend überhaupt keine Salzbildung statt, weil eine solche durch die Tendenz zu hydrolytischer Spaltung verhindert wird; so scheinen Merkurialkylate nicht existenzfähig zu sein.

In wässeriger Lösung geben die Quecksilbersauerstoffsalze mit OH'- und J'-Ionen die Reaktionen des Merkuriions. Selbst bei sehr schwerlöslichen Salzen dieser Klasse ist in der Regel die Konzentration der Merkuriionen grösser, als sie für das Löslichkeitsprodukt von Quecksilberoxyd, bezw. Quecksilberjodid erforderlich.

2. Weit grösser ist die Atomaffinität des Quecksilbers zum Stickstoff. Die Stärke der Bindung erklärt die grosse Beständigkeit der Quecksilberstickstoffsalze; in wässeriger Lösung scheint auch bei höherer Temperatur keine Hydrolyse aufzutreten.

Charakteristische Verbindungen vom Typus der Quecksilberstickstoffsalze, welche sich durch grosse Radikalaffinität auszeichnen, sind die Quecksilbersäureamide und -imide. Wie frühere Leitfähigkeitsmessungen[1]) sehr wahrscheinlich machen, ist ihre elektrolytische Dissociation sehr gering. Beispielsweise wurde gefunden für die Leitfähigkeit

des *Hg*-Acetamids	$v = 32$	$\mu = 0{\cdot}33$
des *Hg*-Succinimids	$v = 32$	$\mu = 0{\cdot}10.$

OH-Ionen bewirken in den Lösungen dieser Salze keine Fällung, *J*-Ionen erzeugen zwar langsam eine Fällung, doch scheint letztere unvollständig zu sein und führt wahrscheinlich zu einem Gleichgewichtszustande.

Charakteristisch für die Merkurisäureamide und -imide ist ferner die schwache, aber deutlich erkennbare alkalische Reaktion ihrer wässerigen Lösungen. In äusserst geringer Menge scheinen demnach auch quecksilberhaltige Kationen neben Hydroxylionen in der Lösung anwesend zu sein.

Mit der geringen Dissociation dieser Salze steht die Erscheinung im Zusammenhang, dass dieselben nicht zu Merkuroverbindungen reduziert werden können. Bekanntlich liegt nach Ogg[2]) die Umwandlung eines Merkurisalzes in ein Merkurosalz folgender Gleichgewichtszustand zu Grunde:

$$HgX_2 + Hg \rightleftarrows Hg_2X_2 \text{ oder: } Hg^{\cdot\cdot} + Hg \rightleftarrows Hg_2^{\cdot\cdot}$$

Wird nun Merkuroion mit Ionen versetzt, welche eine sehr

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1357. [2]) Diese Zeitschr. **27**, 293 (1898).

Hosted by Google

wenig dissociierte Merkuriverbindung entstehen lassen, z. B. $Hg(CN)_2$, $Hg(NHCOCH_3)_2$ (durch Zusatz von HCN oder $H.NHCOCH_3$ zum Merkurosalz), so wird der Gleichgewichtszustand zu Gunsten einer vollständigen Bildung von Merkurisalz und Quecksilber verschoben. Diese an der Ausscheidung des Quecksilbers leicht erkennbare Reaktion kann unter Umständen als Diagnose auf Stoffe mit Quecksilberstickstoffbindung benutzt werden.

Die bedeutenden Unterschiede der Affinität des Quecksilbers zu Radikalen mit freier Stickstoff-, bezw. Sauerstoffvalenz werden höchstwahrscheinlich auch in den Bildungswärmen zum Ausdruck kommen. Vergleichende Messungen in diesem Sinne liegen noch nicht vor. Ebenso scheint es von Interesse, die Änderungen der freien Energie solcher Reaktionen zu ermitteln, welche einen Bindungswechsel voraussetzen. Über derartige Untersuchungen soll später berichtet werden.

Wie eingangs angedeutet, muss die Grösse der Affinität von dem Bau des Anions abhängen. Da es für organisch-chemische Konstitutionsbestimmungen häufig von Interesse ist, diesen Einfluss auf die Stärke der Quecksilberstickstoffbindung kennen zu lernen, haben wir diese Frage näher untersucht und uns zunächst mit der

4. Zerlegung einiger Quecksilberstickstoffsalze durch stärkere Säuren

beschäftigt. Wird ein derartiges Salz HgN_2 mit einer äquivalenten Menge einer starken Säure HX versetzt, so verläuft die Reaktion nicht vollständig unter Bildung der äquivalenten Menge HgX_2, vielmehr konnten in einigen Fällen gut definierte Gleichgewichtszustände nachgewiesen werden, für welche folgende Formeln wahrscheinlich waren:

$$HgN_2 + 2HX \leftrightarrows HgX_2 + 2HN, \qquad (1)$$

oder:

$$HgN_2 + HX \rightleftarrows HgXN + HN. \qquad (2)$$

N bedeutet das einwertige Anion des Amids oder Imids, $X = Cl$, Br, J, NO_3 etc.

Die Reaktion bietet insofern ein Interesse, als hierbei ein Salz einer starken Säure durch eine äusserst schwache Säure, nämlich das Amid oder Imid unter Umständen weitgehend zerlegt wird, denn man übersieht, dass die Zerlegung des Salzes HgX_2 um so grösser sein wird, je weniger dissociiert das Salz HgN_2, resp. $HgNX$ ist.

Man hat demnach in der Messung des Gleichgewichtszustandes ein Mittel, die Dissociation des gebildeten Quecksilberstickstoffsalzes wenigstens zu schätzen. Diese Methode dürfte die mit Hilfe von Potentialmessungen gewonnenen Resultate in wünschenswerter Weise ergänzen; denn die mittels Leitfähigkeitsmessung erhaltenen sind aus dem Seite 645

genannten Grunde nicht eindeutig; es wird stets eine nicht genau bestimmbare Menge OH'-Ionen mitgemessen.

In einer vorläufigen Mitteilung über diesen Gegenstand[1]) haben wir die Zerlegung des Succinimids durch Salzsäure im Sinne der Gleichung 1 formuliert. Eine genaue Untersuchung an der Hand des Massenwirkungsgesetzes lehrte uns nun, dass die Zerlegung des Merkurisuccinimids stufenweise erfolgt und zur Bildung eines Salzes $Hg\begin{matrix}\diagup NC_4O_2H_4 \\ \diagdown Cl\end{matrix}$ führt. Dieses Salz ist schon früher von Menschutkin[2]) dargestellt, welcher es durch Vermischen gesätigter Lösungen von Sublimat und Quecksilbersuccinimid erhielt. Weit einfacher stellt man das Salz dar, indem man 1 Mol Merkurichlorid mit 1 Mol Succinimid in konzentrierter Lösung versetzt und die entstehende Säure durch ein Mol Natrium abstumpft. Es krystallisiert in Form glänzender Blättchen. Die angegebene Zusammensetzung haben wir noch durch eine Analyse bestätigt.

0·4315 g Substanz	0·3006 g HgS
0·2815 g Substanz	0·1958 g HgS
Ber. für $HgCl.NC_4H_4O_2$	60·00% Hg
Gef.	60·04, 59·95% Hg.

Verliefe der Vorgang nach Gleichung (1), so sollte, wie eine Rechnung ergiebt, der Ausdruck:

$\frac{x^5}{(1-x)^3 v^2}$ konstant[3]) sein. Eine Prüfung dieses Ausdruckes ergiebt aber, dass die k-Werte in dem Intervall von $v = 64$ bis $v = 1024$ über hundert Prozent differieren.

Berechnung der Resultate.

Lösen wir in v Litern 1 Mol Merkurichlorid, sowie n Mole Succinimid, und definieren wir den Zersetzungsgrad des Sublimats $= x$ als das Verhältnis der zerzetzten Menge des Salzes zu der ursprünglich vorhandenen Menge, so sind die vier Stoffe in folgenden Konzentrationen vorhanden:

$$HgX_2 : \frac{1-x}{v} \qquad HgNX : \frac{x}{v}$$

$$HN : \frac{n-x}{v} \qquad HX : \frac{x}{v}$$

Betrachtet man die anwesenden Stoffe ausser der starken Säure als elektrolytisch sehr wenig dissociiert, so muss zufolge der Gleichung:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1311. [2]) Lieb. Ann. **162**, 181.
[3]) Siehe unten.

Hosted by Google

$$HgX_2 + HN \rightleftarrows HgNX + H^{\cdot} + Cl'$$

$$k \cdot \frac{1-x}{v} \cdot \frac{n-x}{v} = \frac{x}{v} \cdot \frac{x^2}{v^2},$$

oder:

$$k = \frac{x^3}{v(1-x)(n-x)}$$

sein. In diesem Falle kann die Berechnung des Zersetzungsgrades in einfachster Weise durch die Messung der Leitfähigkeit des Systems erfolgen, da im wesentlichen nur die Säure HX an der Fortleitung des Stromes beteiligt ist. Succinimid, ein amphoterer Elektrolyt, ist nach den noch nicht publizierten Messungen des einen von uns eine äusserst schwache Säure ($\mu_{32} = 0{\cdot}4$ bei 25°), deren Dissociation durch die anwesende starke Salzsäure noch bedeutend heruntergedrückt wird. Ebenso sind die basischen Eigenschaften des Succinimids sehr gering; hierauf deuten alle chemischen Beobachtungen, ferner die Thatsache, dass nach Walker[1]) die Leitfähigkeit der Salzsäure durch Zusatz eines Säureamids (Acetamid) nur um etwa 1·4 Prozent verringert wird ($\mu_{50} = 375$ für HCl geht auf 369·9 bei 25° herunter); a fortiori gilt dasselbe für das stärker saure Succinimid. Auch die Leitfähigkeit des Merkurichlorids, welche wohl zum grössten Teil von der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure herrührt, ist auch zufolge der genauen Bestimmungen der Dissociationskonstanten des Merkurichlorids und -bromids nach Luther und Morse zu vernachlässigen, zumal elektrolytische und hydrolytische Dissociation durch die vorhandene Salzsäure stark verringert werden. In der folgenden Tabelle sind die Leitfähigkeiten[2]) der in Betracht kommenden Merkurisalze verzeichnet.

Tabelle 1.

Leitfähigkeiten einiger Merkurisalze bei 25°.

	v	32	64	128
Merkurichlorid	μ	2·2	3·4	5·4
Merkuribromid	μ			1·2
Chlormerkurisuccinimid	μ			2·5

Die Leitfähigkeit des Wassers $1{\cdot}0 \times 10^{-6}$ ist nicht abgezogen.

Schliesslich wird auch eine mögliche Komplexsalzbildung zwischen $HgCl_2$ und HCl wegen der grossen Verdünnung, in welcher das System untersucht wurde, nur klein sein, so dass wir nur diese Komplexbildung in erster Annäherung vernachlässigen können.

Betrachten wir das System $^1/_{32}\,HN + {}^1/_{64}\,HgCl_2$, so wird offenbar $x = 1$, falls 50% des anwesenden $HgCl_2$ zerlegt sind, wobei das $HCl =$

---

[1]) Diese Zeitschr. 4, 128 (1889).

[2]) Alle Messungen sind in reziproken Ohm angegeben.

Hosted by Google

$^1/_{64}$-normal wird. Demnach berechnet sich der Zersetzungsgrad $x = \frac{\mu_v}{\mu_{HCl}}$; μ_v ist die beobachtete molekulare Leitfähigkeit des Systems μ_{HCl} die molekulare Leitfähigkeit der Salzsäure bei grösseren Verdünnungen (über 500). Letzterer Wert wurde aus den gut übereinstimmenden Messungen von Kohlrausch: $\mu_{1000} = 345{\cdot}5$ und Krannhals: $\mu_{1000} = 346$ ($t = 18^0$ und S. E.) mit Hilfe des von Kohlrausch angegebenen Temperaturkoëffizienten 0·0159 zu 409 berechnet; demnach: $x = \frac{\mu_v}{409}$. Von den zur Berechnung benutzten μ_v-Werten wurde die Leitfähigkeit des Wassers ($1{\cdot}3 . 10^{-6}$) abgezogen.

Wir konstatierten zunächst, dass, wie natürlich zu erwarten war, die Reaktionen: $HgCl_2 + HN \rightleftarrows HgClN + HCl$
oder: $HgClN + HCl \rightleftarrows HgCl_2 + HN$
zu demselben Gleichgewichtszustande führen, und zwar stellt sich dieser in beiden Fällen unmessbar rasch ein; dies ist insofern von Interesse, als sich die erste dieser Reaktionen zwischen äusserst wenig dissociierten Stoffen abspielt, bei denen eine Umsetzung häufig eine messbare Zeit beansprucht. Wir fanden die molekulare Leitfähigkeit gleicher Volume:

$^1/_{32}$-norm. *Hg*-Succinimid + $^1/_{16}$-norm. *HCl* $\mu_{64} = 40{\cdot}2$
$^1/_{32}$-norm. Quecksilberchlorid + $^1/_{16}$-norm. Succinimid $\mu_{64} = 40{\cdot}2$

In den meisten Fällen wurde deshalb so verfahren, dass nicht das Quecksilbersäureamid, bezw. -imid durch die Säure, sondern das Quecksilberchlorid durch das Säureamid, resp. -imid zerlegt wurde. Dieses Verfahren verdiente den Vorzug, weil die Amide leichter in erforderlicher Reinheit gewonnen werden können, als die betreffenden Quecksilbersalze.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der Zerlegung des Merkurichlorids mit variablen Mengen Succinimid bei verschiedenen Verdünnungen angeführt.

Tabelle 2.

$HgCl_2$ + Succinimid. $n = 1$. $T = 25^0$.

v [1]	$\mu_{korr.}$	x	$n-x$	$k = \frac{x^3}{v(1-x)^3}$
32	25·9	0·063	0·937	$8{\cdot}9 . 10^{-6}$
64	31·7	0·078	0·922	$8{\cdot}7 . 10^{-6}$
128	39·0	0·095	0·905	$8{\cdot}2 . 10^{-6}$
256	48·2	0·118	0·882	$8{\cdot}2 . 10^{-6}$
512	59·6	0·146	0·854	$8{\cdot}3 . 10^{-6}$
				Mittel $8{\cdot}5 . 10^{-6}$

[1]) Die v-Werte beziehen sich stets auf das $HgCl_2$.

Hosted by Google

Tabelle 3.

$HgCl_2$ + Succinimid. $n = 2$. $T = 25^{\circ}$.

v	μ korr.	x	$n-x$	$k = \frac{x^3}{v(1-x)(2-x)}$
64	40·1	0·098	1·902	$8{\cdot}6 . 10^{-6}$
128	50·5	0·123	1·877	$8{\cdot}8 . 10^{-6}$
256	62·8	0·154	1·846	$9{\cdot}1 . 10^{-6}$
512	77·5	0·190	1·810	$9{\cdot}1 . 10^{-6}$
				Mittel $8{\cdot}9 . 10^{-6}$

Tabelle 4.

HgC_2 + Succinimid. $n = 4$. $T = 25^{\circ}$.

v	μ korr.	x	$n-x$	$k = \frac{x^3}{v(1-x)(4-x)}$
64	49·5	0·121	3·879	$8{\cdot}1 . 10^{-6}$
128	61·8	0·151	3·849	$8{\cdot}2 . 10^{-6}$
256	77·3	0·189	3·811	$8{\cdot}5 . 10^{-6}$
512	96·5	0·235	3·765	$8{\cdot}8 . 10^{-6}$
				Mittel $8{\cdot}4 . 10^{-6}$

Ein weiterer Versuch wurde bei Überschuss von Sublimat gemacht. Kommen auf 1 Mol HN m Mole $HgCl_2$, und behält v die früher angegebene Bedeutung bei, so muss: $k = \frac{x^3}{(1-x)(m-x)\,2v}$; x berechnet sich in diesem Falle zu $\frac{2\mu_v}{409}$. Für $m = 2$ fanden wir folgendes:

Tabelle 5.

v	μ korr.	x	$m-x$	$k = \frac{x^3}{(1-x)(m-x)\,2v}$
32	20·0	0·098	1·902	$8{\cdot}6 . 10^{-6}$
64	24·5	0·120	1·880	$8{\cdot}1 . 10^{-6}$
128	30·3	0·148	1·852	$8{\cdot}1 . 10^{-6}$
256	37·7	0·184	1·816	$8{\cdot}3 . 10^{-6}$
512	47·0	0·230	1·770	$8{\cdot}7 . 10^{-6}$
				Mittel $8{\cdot}4 . 10^{-6}$

Die k-Werte weisen in einigen Fällen einen deutlichen Gang auf, Bei Überschuss von Succinimid ($n = 2$ und $n = 4$) nimmt dieser Gang merkwürdigerweise die entgegengesetzte Richtung als bei dem Falle $n = 1$. Immerhin dürfte die Übereinstimmung der Mittelwerte befriedigend sein.

Die geringen Abweichungen erklären sich auch vielleicht dadurch, dass die entstehende Verbindung $\left(Hg{Cl \atop N}\right)$ bei höheren Verdünnungen teilweise in die Komponenten zerfällt: $2\,HgClN \rightleftarrows HgCl_2 + HgN_2$. Ein derartiger Gleichgewichtszustand muss sich durch die Bestimmung

der Löslichkeit des Sublimats in einer Lösung von Merkurisuccinimid bestimmen lassen.

Schliesslich haben wir den Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit des Systems: $^1/_{32}$-norm. Succinimid + $^1/_{64}$-norm. $HgCl_2$ bestimmt.

Tabelle 6.

I.	II.	III.
0·0	21·6	24·2
16·4	34·0	34·8
25·0	40·2	40·2
29·8	44·4	43·4
34·8	48·2	46·6
41·1	53·0	50·6
45·2	56·3	53·2
50·0	60·4	56·3

Unter I. sind die Temperaturen, unter II. die beobachteten Leitfähigkeiten verzeichnet; die III. Spalte enthält die Leitfähigkeiten der Salzsäure, welche aus dem bei 25° gefundenen Werte unter der Annahme berechnet wurden, dass keine Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur statt hat. Wie ein Vergleich beider Werte zeigt, kann nur eine geringfügige Verschiebung vorliegen. Bei höheren Temperaturen wird auch die Leitfähigkeit der schlechten Elektrolyte nicht völlig zu vernachlässigen sein, wodurch eine genauere Bestimmung des Temperatureinflusses erschwert wird.

5. Einfluss der Dissociation des anorganischen Merkurisalzes.

Es sei ferner ein Versuch angeführt, bei welchem noch die Zerlegung des Merkuribromids durch Succinimid gemessen wurde. Bei gleichem Amid oder Imid wird der Zerlegungsgrad des anorganischen Quecksilbersalzes um so kleiner sein, je grösser die Dissociationskonstante des Salzes ist. Wir fanden für die Leitfähigkeit gleicher Volume:

$$HgCl_2 \quad v = 128 + HNC_4H_4O_2 \quad v = 64 \quad \mu_{256} = 62{\cdot}8$$
$$HgBr_2 \quad v = 128 + HNC_4H_4O_2 \quad v = 64 \quad \mu_{256} = 13{\cdot}3$$

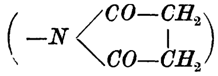
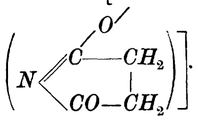
Das stark dissociierte Merkurinitrat wird durch ein Imid sehr weitgehend zerlegt; umgekehrt wird das Merkuristickstoffsalz durch Salpetersäure weit weniger zerlegt als durch Salzsäure.

$^1/_{32}$-norm. Merkurisuccinimid + $^1/_{16}$-norm. HNO_3.

v	32	128	512
μ	324·7	340·8	360·6

Für Salpetersäure fanden wir:

$v = 32$; $\mu = 355{\cdot}1$.

Man kann übrigens die Zerlegung der Quecksilberstickstoffsalze durch eine starke anorganische Säure noch von einem anderen Gesichtspunkte auffassen. Es handelt sich hierbei um die Konkurrenz einer schwachen Base: $Hg(OH)_2$, resp. $HgClOH$ um zwei Säuren, eine äusserst schwache, HN, und eine starke, HCl, deren Merkurisalze, $HgNCl$ und $HgCl_2$, beide sehr wenig dissociiert sind. Indem man alle vier an der Reaktion: $HgCl_2 + HN \rightleftarrows HgClN + HCl$ beteiligten Stoffe als Elektrolyte auffasst, wird man, ähnlich wie das Problem der Hydrolyse von Arrhenius behandelt wurde, die Abhängigkeit der Konstanten der Zerlegung k von den Dissociationskonstanten der drei Stoffe $HgCl_2$, $HgClN$ und HN darlegen können. Schwierigkeiten bietet die Darstellung der Dissociation des Säureamids, resp. -imids, welches zwei Arten von Ionen liefern kann [$NH.C_4O_2H_4$: Succinimid, z. B. die Ionen  und ]. Die Rechnungen sollen später mitgeteilt werden.

Es lag nun nahe und war von gewissem chemischen Interesse, zu untersuchen, ob der Zerlegungsgrad des anorganischen Merkurisalzes zu der chemischen Konstitution der betreffenden schwachen Säure in einer einfachen Beziehung steht. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die

6. Zerlegung der Merkurisäureamide

und speziell die Zersetzung des Quecksilberchlorids durch die vier ersten homologen Säureamide untersucht. Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle 7.

Leitfähigkeiten der Gemische gleicher Volume von Quecksilberchlorid und Säureamid bei 25°.

$HgCl_2$	$v = 32$	+	$NH_2.COH$	$v = 16$	$\mu_{64} = 7{\cdot}8$
$HgCl_2$	$v = 32$	+	$NH_2.CO.CH_3$	$v = 16$	$\mu_{64} = 5{\cdot}2$
$HgCl_2$	$v = 32$	+	$NH_2.CO.C_2H_5$	$v = 16$	$\mu_{64} = 5{\cdot}1$
$HgCl_2$	$v = 32$	+	$NH_2.CO.C_3H_7$	$v = 16$	$\mu_{64} = 5{\cdot}3$

Das benutzte Formamid war durch wiederholte Vakuumdestillation gereinigt, die anderen festen Säureamide wurden wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. In einigen Fällen haben wir auch die Quecksilbersalze der Säureamide dargestellt und die Zerlegung derselben mit Salzsäure untersucht, wobei stets mit Abweichungen von wenigen Prozenten derselbe Wert erhalten würde.

Aus den Versuchen geht hervor, dass die Quecksilbersalze der

Hosted by Google

homologen Säureamide durch Salzsäure in annähernd gleichem Grade, und zwar sehr weitgehend zerlegt werden. Der gefundene Wert für μ ist nur wenig grösser als die Summe der Leitfähigkeiten für $HgCl_2$ und Säureamid. Dass jedoch die Wasserstoffionenzahl vermehrt wird, wird durch die Zunahme der sauren Reaktion des Sublimats angezeigt, falls man dasselbe mit einem Amid versetzt. Wegen der Kleinheit der x-Werte haben wir auf eine genaue Bestimmung derselben verzichtet. Ferner wurde die Frage untersucht, welcher Einfluss sich bei Substitution sowohl in der Kohlenstoffkette als auch in der Amidogruppe des Säureamids geltend macht. Hierzu wurden Derivate des Acetamids gewählt, und zwar 1. Chloracetamid, $CH_2Cl.CONH_2$ und 2. Acetylbenzamid, $CH_3CO.NHCH_2C_6H_5$:

Tabelle 8.

Leitfähigkeiten der Gemische gleicher Volume von

$HgCl_2$	$v = 64$	$+ CH_2Cl.CONH_2$	$v = 32$	μ_{128}	$= 8{\cdot}8$
$HgCl_2$	$v = 32$	$+ CH_3CONHC_7H_7$	$v = 16$	μ_{64}	$= 3{\cdot}3$

Mit Berücksichtigung der grösseren Verdünnung des ersten Systems lehren die Zahlen, dass die bezeichneten Substitutionen von geringem Einfluss sind.

Einen wesentlich grösseren Effekt ruft die Einführung der Cyangruppe in das Acetamid hervor. Wir fanden:

$$HgCl_2 \quad v = 32 \quad + CN.CH_2CONH_2 \quad v = 16 \quad \mu_{64} = 53{\cdot}5$$

Dieser hohe Wert deutet auf ein anomales Verhalten des Cyanacetamids hin, und in der That zeigte der Versuch, dass Quecksilberoxyd auf dieses Amid anders einwirkt als auf die bisher untersuchten Amide. Cyanacetamid löst mehr Quecksilberoxyd, als der Formel $Hg(NHCOCH_2CN)_2$ entspricht, indem höchst wahrscheinlich auch Quecksilber in die Kohlenstoffkette eintritt. Dasselbe wird auch bei der Reaktion zwischen Quecksilberchlorid und Cyanacetamid der Fall sein, wobei sich Verbindungen wie $CN.CH(HgCl)CO.NH.HgCl$ etc. bilden können. Dieses abnorme Verhalten dürfte eine Wirkung der dreifachen Bindung in der Cyangruppe sein; vielleicht begünstigt die Anwesenheit der Cyangruppe die Dissociation des Cyanacetamids im folgenden Sinne:

$$N{\equiv}C.CH_2.CONH_2 = H^{\cdot} + [N{\equiv}C.\overset{|}{C}H.CONH_2]'$$

so dass auch ein direkter Eintritt des Metalls in die Kohlenstoffkette (Methylengruppe) möglich wird.

Eine Untersuchung der Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Harnstoff und einige harnstoffartige Körper ergab eine völlige Analogie dieser Körper mit den Säureamiden.

Hosted by Google

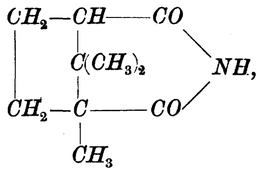
Tabelle 9.

Leitfähigkeit gleicher Volume[1]:

$HgCl_2$	$v = 32$	+ Harnstoff	$v = 16$	μ_{64}	$= 5{\cdot}3$
$HgCl_2$	$v = 32$	+ Urethan	$v = 16$	μ_{64}	$= 5{\cdot}2$
$HgCl_2$	$v = 32$	+ Biuret	$v = 16$	μ_{64}	$= 5{\cdot}8$

7. Zerlegung von Quecksilbersäureimiden.

Im Gegensatz zu den Säureamiden zerlegen die Imide Quecksilberhalogenid weit stärker. Wir untersuchten Succinimid und das Imid der Kampfersäure:



welches wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Tafel verdanken. Die Zahlen sind:

Tabelle 10.

$HgCl_2$	$v = 64$	+ Succinimid	$v = 32$	μ_{128}	$= 50{\cdot}7$
$HgCl_2$	$v = 64$	+ Kampfersäureimid	$v = 32$	μ_{128}	$= 45{\cdot}3$

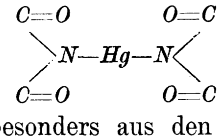
Die Zerlegung ist demnach auch bei dem weit komplizierter gebauten Kampfersäureimid von annähernd gleicher Grösse wie beim Succinimid.

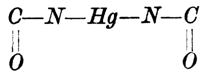
Es scheint demnach die Radikalaffinität bei den Quecksilbersäureimiden erheblich stärker zu sein als bei den Amidoverbindungen. Die Beobachtung, dass die Dissociation der Merkurisäureimide geringer ist als die der Amide, machte auch Kieseritzky[2]), welcher für die

E. K. der Ketten: $Hg \mid Hg_2Cl_2,\ KCl\ v = 10;\ Hg$-Acetamid $\mid Hg$
und: $Hg \mid Hg_2Cl_2,\ KCl\ v = 10;\ Hg$-Succinimid $\mid Hg$

die Werte 0·229, bezw. 0·07—0·08 Volt fand.

Diese Thatsache ist vielleicht so zu deuten, dass Doppelbindungen einen spezifischen Einfluss auf die Atomaffinität ausüben, und dass letztere durch Anhäufung der Doppelbindung in nächster Nähe des Quecksilberatoms bei den Säureimidverbindungen grösser wird als bei den Merkurisäureimiden, wo nur zwei Doppelbindungen vorliegen:





Die besonders aus den chemischen Reaktionen ersichtliche minimale Dissociation des Quecksilbercyanids beweist, dass hier die Atom-

[1]) Näheres über diese Versuche siehe Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1313.
[2]) Diese Zeitschr. **28**, 385 (1899).

Hosted by Google

affinität des Metalls besonders stark ist. Es war deshalb von Interesse, festzustellen, ob hier eine Säure überhaupt im stande ist, eine Zerlegung herbeizuführen:

Leitfähigkeit gleicher Volume:

$Hg(CN)_2$ $v = 32$ $+ HCl$ $v = 16$ $\mu_{64} = 355$

Die verwendete Salzsäure besass die Leitfähigkeit:

369

Es findet somit in der That eine allerdings sehr geringe Zerlegung statt, die auch an einem schwachen Geruch nach Blausäure erkennbar war. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch mit der entsprechenden kalorimetrischen Untersuchung von Thomsen[1]). Derselbe konnte bei Zusatz von Salzsäure zu Merkuricyanid keine Wärmetönung beobachten; bei dem geringen Grade der Zerlegung ist dieses Resultat auch nicht weiter verwunderlich.

Salpetersäure vermag hingegen nicht mehr die geringste Einwirkung auf das Merkuricyanid auszuüben:

$Hg(CN)_2$ $v = 32$ $+ HNO_3$ $v = 16$ $\mu_{64} = 355{\cdot}1$

Die Leitfähigkeit der verwendeten Salpetersäure war gleichfalls:

355·1

Hiernach fällt Quecksilbercyanid völlig aus der Reihe der Imidoverbindungen heraus, und die Annahme liegt nahe, dass hier überhaupt keine Stickstoff-, sondern Kohlenstoffbindung vorliegt. Chemische Beobachtungen sprechen dafür, dass die Radikalaffinität des Quecksilbers zum Kohlenstoff noch weit grösser ist als zum Stickstoff.

---

[1]) Thermochemische Untersuchungen III, 470.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Hosted by Google

Das Gleichgewicht $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$.

Von

Oscar Hahn.

Seit etwa drei Jahren bin ich im hiesigen Physikalisch-chemischen Institute mit experimentellen Untersuchungen über das Wassergasgleichgewicht beschäftigt. Da beim technischen Wassergas, also bei Gegenwart von Kohlenstoff, die Wasserdampfkonzentration sehr geringe Werte annimmt, wodurch die Resultate ungünstig beeinflusst werden, so habe ich, einem Vorschlage von Prof. Ostwald[1]) folgend, die Untersuchungen geteilt in solche über die Gleichgewichtsbedingungen in der Gasphase allein und solche, die sich auf das Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure beziehen. Obwohl nun kaum der erste Teil dieser Arbeit beendet ist, möchte ich doch meine bisherigen Resultate schon jetzt zur Publikation bringen, da augenblicklich diese Frage in verschiedenen Zeitschriften lebhaft diskutiert wird, und die Boudouardschen Zahlen, welche überall zu Grunde liegen, doch recht erhebliche Abweichungen von den meinigen aufweisen, und andererseits die von der Theorie gestellte Forderung, nach der sich äquimolekulare Mengen von Kohlenoxyd und Wasserdampf bilden sollen, bei seinen Versuchen nur sehr mangelhaft erfüllt ist.

Meine Versuche wurden in der Weise angestellt, dass ich einen Gasstrom durch das Reaktionsgefäss mit konstanter Geschwindigkeit hindurchschickte. Dasselbe war mit Platinfolie, resp. Platinschwamm angefüllt und besass kapillare Zu- und Ableitungsröhren. Von Versuch zu Versuch wurde die Gasgeschwindigkeit so lange variiert, bis eine weitere Verringerung derselben keinen Einfluss mehr auf das Resultat ausübte. Die Versuche wurden mit verschiedenen Konzentrationsverhältnissen ausgeführt, auch wurde das Gleichgewicht — vorläufig wenigstens bei 1000° — von beiden Seiten erreicht. Die Verwendung des Platinkatalysators ermöglichte es, einerseits überhaupt bis herunter zu 800° noch Gleichgewichtswerte zu erreichen, andererseits die Geschwindigkeit des Gasstromes stets so gross zu halten, dass ein merkbarer Rückgang der

[1]) Siehe auch Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) II. 2. 951.

Hosted by Google

Reaktion beim Durchströmen der Austrittskapillare (wenigstens sicher bei Temperaturen bis ca. 1100°) vermieden wurde. Als Gefässmaterial dienten verschiedene Porzellansorten der Kgl. Porzellanmanufaktur zu Berlin, wobei zu bemerken ist, dass unter etwa einem Dutzend Röhren nur eine einzige den gestellten Anforderungen auf Undurchlässigkeit entsprach. Als daher von Heräus in Hanau im vorigen Jahre Gefässe aus geschmolzenem Bergkrystall in den Handel gebracht wurden, liess ich mir für meine Versuche ein solches anfertigen in der Hoffnung, nun bis 1400° ein brauchbares Reaktionsgefäss zu bekommen. Bis zu 1100° hat sich dasselbe auch als tadellos brauchbar erwiesen; bei 1200° aber waren die Veränderungen durch das Wassergas so gross, dass Undichtigkeiten eintraten, und das Gefäss beim Erkalten in kleine Stücke zerfiel[1]). (Dasselbe zeigte auf der Innenseite weitgehende Entglasung.)

Die Erwärmung des Reaktionsgefässes geschah in einem elektrischen Widerstandsofen mit Platin-Iridiumdrahtwickelung, dessen Klemmenspannung mit Hilfe eines automatisch wirkenden Regulators konstant gehalten wurde, wodurch die Temperaturfehler im allgemeinen 2° nicht überstiegen.

Es wurden nun folgende Werte für die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{CO.H_2O}{CO_2.H_2}$$

erhalten: a. Ausgehend von CO und H_2O.

Temperatur 786°.

Gasgeschwindigkeit:		
257 ccm pro Stunde	0·85	
252 „	0·82	
221 „	0·86	
18·9 „	0·80	Mittel 0·81
17·9 „	0·82	
17·1 „	0·82	
6·8 „	0·79	

Temperatur:	886°	986°	1086°
	1·25	1·53	1·95
	1·18	1·49	1·90
	1·24	1·56	1·96
	1·12	1·49	1·99

[1]) Es soll hier nicht gesagt sein, dass die Quarzgefässe überhaupt bei längerem Erhitzen auf Temperaturen über 1100° nicht mehr brauchbar wären, sondern nur dass sie von Wassergas stark angegriffen werden; wie weit sie sich gegen andere Gase indifferent verhalten, wird die Zukunft lehren.

Hosted by Google

	886°	986°	1086°
	1·13	1·61	1·94
	1·17	1·52	
	1·21	1·56	
	1·19		
K Mittel	1·19	1·54	1·95

b. Ausgehend von CO_2 und H_2:

Temperatur:	1005°	1205°	1405°
	1·64	2·03	2·53
	1·62	2·03	2·45
	1·75	2·09	2·50
	1·66	2·08	2·55
	1·67	2·11	2·46
	1·72	2·18	2·46
	1·68	2·09	
		2·18	
K Mittel	1·68	2·10	2·49

Es lassen sich nun die K-Werte auch rechnerisch ermitteln durch Integration der van't Hoffschen Gleichung:

$$\frac{d \log K}{dT} = -\frac{q}{RT^2}$$

Hierzu ist nötig, dass man die Wärmetönung als Funktion der Temperatur und der Integrationskonstante kennt. Erstere lässt sich aus der von Berthelot für Zimmertemperatur gefundenen Wärmetönung und aus den von Mallard und Le Chatelier berechneten mittleren Molekularwärmen der Gase, letztere dagegen durch Einsetzen eines der experimentell gefundenen K-Werte ermitteln.

Berthelot fand die Bildungswärme von $CO + H_2O$ aus CO_2 und H_2 zu 10100 cal. für 15°. Die mittleren Molekularwärmen sind nach Mallard et Le Chatelier:

$4{\cdot}76 + 0{\cdot}00122\,t$	für permanente Gase	t in Celsiusgraden.
$6{\cdot}50 + 0{\cdot}00387\,t$	für Kohlensäure	
$6{\cdot}78 + 0{\cdot}00286\,t$	für Wasserdampf	

Hieraus ergiebt sich:

$$q = -10232 + 0{\cdot}1685\,T + 0{\cdot}00101\,T^2 \qquad (1)$$

(T in absoluter Zählung) und:

$$\log K = -2232 / T - 0{\cdot}08463 \log T - 0{\cdot}0002203\,T + \text{Konst.} \qquad (2)$$

Setzen wir für:

$$T = 1259^0 \text{ abs.} = 986^0 \text{ Cels.} \quad K = 1{\cdot}54,$$

so wird: Konst. $= 2{\cdot}4999$.

Wir können nun mit Hilfe von Gleichung (2) die K-Werte berechnen und erhalten durch Vergleich mit den experimentell ermittelten folgende Tabelle:

Temperatur		K-Werte	
t^0	T^0 abs.	gefunden	berechnet
786	1059	0·81	0·80
886	1159	1·19	1·15
986	1259	1·54	(1·54)
1005	1278	1·68	1·62
1086	1359	1·95	1·96
1205	1478	2·10	2·49
1405	1678	2·49	3·37

Die auffallenden Abweichungen bei 1205° und 1405° sind noch nicht ganz aufgeklärt, sie finden vielleicht ihren Grund in der Dissociation der Kohlensäure und des Wasserdampfes, vielleicht auch in der Rückbildung während der Abkühlung. Versuche, dies zu entscheiden, sind neben anderen noch im Gange.

Leipzig, Februar 1903.

Hosted by Google

Referate.

137. Über die durch Dissociation des Wasserdampfes hervorgebrachten Spektra und die Existenz dunkler Linien in denselben von John Trowbridge (Amer. Journ. of Sc. (4) **14**, 1—6. 1902). Lässt man starke Entladungen durch ein Geisslerrohr gehen, welches sorgfältig getrockneten Wasserstoff unter 0·1 mm Druck enthält, so resultiert ein kontinuierliches Spektrum, über welches sich nicht nur die hellen Linien des Wasserdampfspektrums lagern (**36**, 99), sondern auch gewisse dunkle Linien, welche der Unfähigkeit der photographischen Platten auf gewisse Lichtvibrationen zu reagieren zugeschrieben werden. *A. A. Noyes.*

---

138. Das Wellenlängensystem für Rhodium von C. P. Snyder (Astrophys. Journ. **14**, 179—180. 1901). **Spektroskopische Studien** von Eduard Haschek (Astrophys. Journ. **14**, 181—201. 1901). **Einige neue Besonderheiten in der Struktur der Cyanbände** von A. S. King (Astrophys. Journ. **14**, 323—330. 1901).
A. A. Noyes.

---

139. Ein neues Manometer zur Messung kleiner Drucke von Edward W. Morley (Amer. Journ. of Sc. (4) **13**, 455—458. 1902). Zwei Formen eines Siphonmanometers werden beschrieben und durch Zeichnungen erläutert. Sie beruhen, dem Prinzip nach, auf der Messung der Neigung des Apparates, welche erforderlich ist, um das Quecksilberniveau in Berührung mit Platinspitzen zu bringen. Mittels dieser Manometer können, unter den günstigsten Bedingungen, kleine Drucke mit einem Fehler, der im Mittel 0·0001 mm beträgt, gemessen werden.
A. A. Noyes.

---

140. Ein chemisches Verfahren zur Erzielung von Vacuis von Francis G. Benedict (Amer. Chem. Journ. **27**, 340—345. 1902). Auf den Boden eines Hempelschen Exsikkators, dessen obere Abteilung konzentrierte Schwefelsäure enthält, werden aus einer Pipette 10 ccm wasserfreien Äthers gebracht. Der Deckel wird dann daraufgethan, der Exsikkator mittels einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe evakuiert und der Glashahn geschlossen. Indem der Ätherdampf durch die Säure absorbiert wird, entsteht in wenigen Minuten ein Vakuum von 1—4 mm Druck, auch wenn der Exsikkator eine Kapazität von 3·5 Litern besitzt.
A. A. Noyes.

---

141. Über eine Prüfung mittels der Gefrierpunktsmethode der mittels der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Ionisationskoëffizienten für Lösungen, die Kalium- und Natriumsulfat enthalten von E. H. Archibald (Trans. Nova Scot. Inst. Sci. **10**, 33—48. 1898—99). Der Verf. hat die graphische Methode von MacGregor (**21**, 166) zur Berechnung der Ionisationskoëffizienten von Gemischen

zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion dadurch geprüft, dass er die auf diese Weise erhaltenen Werte zur Berechnung der Gefrierpunktserniedrigung angewandt und die berechnete mit der experimentell bestimmten Depression verglichen hat. Die Übereinstimmung ist, soweit die Versuche reichen, eine befriedigende. *Alex. Findlay.*

---

142. **Eine neue thermochemische Bezeichnungsweise** von J. H. Pollok (Proc. Roy. Dublin Soc. 9, 495—505. 1901). Um den thermochemischen Gleichungen grössere Klarheit und Übersichtlichkeit zu geben, und um eine leichtere Handhabung derselben nach den Regeln der Algebra, besonders bei der Berechnung von nicht direkt messbaren Werten, aus den Gleichungen der experimentell bestimmten Wärmetönungen zu gestatten, schlägt der Verf. eine Bezeichnung vor, die darin besteht, dass der griechische Buchstabe ξ als thermochemisches Zeichen benutzt wird; der Anfangszustand wird unten, der Endzustand oben an dem ξ angegeben. Es bedeutet also ξ_a^b die Wärme, die bei dem Übergang aus dem Zustand a in den Zustand b ausgegeben wird. Den Zustand der reagierenden Stoffe bezeichnet der Verf. dadurch, dass er die Zeichen . - ⊤ o ⊙ für fest, flüssig, gasförmig, resp. verdünnte Lösung und gesättigte Lösung unter das chemische Symbol schreibt. Es bedeutet z. B. $\xi\underset{\top}{NH_3}$ die Bildungswärme des gasförmigen Ammoniaks. Diese Zeichen werden aber nur dann benutzt, wenn die Stoffe nicht in ihrem bei 15° normalen Zustand sind.

Um den Gebrauch dieser Bezeichnungsweise zu erläutern, möge das folgende Beispiel wiedergegeben werden, wo aus den Lösungswärmen des Ammoniaks, der Salzsäure und des Salmiaks, sowie aus der Bildungswärme des festen Salmiaks aus gasförmigem Ammoniak und gasförmiger Salzsäure, die Bildungswärme des Salmiaks in verdünnter Lösung aus Ammoniak und Salzsäure, gleichfalls in verdünnter Lösung, berechnet werden soll (K^0 = Kilogrammgrade):

$$\xi^{0}_{\top}(NH_3) = +\,8{\cdot}435\,K^0; \quad \xi^{0}_{\top}(HCl) = 17{\cdot}314\,K^0; \quad \xi^{0}_{.}(NH_4Cl) = -\,4{\cdot}00\,K^0$$

$$\xi\,[\underset{\top}{NH_3} + \underset{\top}{HCl} = \underset{.}{NH_4Cl}] = 42{\cdot}5\,K^0$$

oder:

$$-\,\xi\underset{\top}{NH_3} - \xi\underset{\top}{HCl} + \xi\underset{.}{NH_4Cl} = 42{\cdot}5\,K^0$$

$$-\,\xi^{0}_{\top}(NH_3) - \xi^{0}_{\top}(HCl) + \xi^{0}_{.}(NH_4Cl) = -\,8{\cdot}435\,K^0 - 17{\cdot}314\,K^0 - 4{\cdot}00\,K^0$$

$$-\,\xi\underset{o}{NH_3} - \xi\underset{o}{HCl} + \xi\underset{o}{NH_4Cl} = (42{\cdot}5 - 8{\cdot}435 - 17{\cdot}314 - 4{\cdot}00)\,K^0$$

$$\therefore\ \xi\,[\underset{o}{NH_3} + \underset{o}{HCl} = \underset{o}{NH_4Cl}] = 12{\cdot}751\,K^0.$$

Alex. Findlay.

---

143. **Die inaktiven Bestandteile der Atmosphäre** von William Ramsay (Popular Science Monthly, Oktober 1901, 581—595). Der geniale Entdecker der inaktiven Gase erzählt hier in klarer Weise die immer sehr interessante Geschichte dieser neueren Gruppe gasförmiger Elemente. Als ein kurzgefasstes Résumé des grösseren Werkes vom Verf. und als eine auch den Laien leicht verständliche Übersicht über die auf diesem Gebiete gewonnenen Resultate, ist die vorliegende Schrift allen denen warm zu empfehlen, die sich für die Befunde der wissenschaftlichen Forschung interessieren. *Alex. Findlay.*

Hosted by Google

144. Ammonium und andere Imidosulfite von E. Divers und M. Ogawa (Journ. Coll. Sci. Imp. Univers. Tokio, Japan 17, Pt. 1. 1901). Durch Erhitzen von Ammoniumamidosulfit auf etwa 35° erhält man einen Rückstand, aus welchem durch Digerieren mit 90%igem Alkohol bei etwa 50° Ammoniumimidosulfit erhalten werden kann. Letzteres bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, kleine, glimmerartige Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen; gegen Lackmus reagiert es neutral. In wässeriger Lösung zersetzt es sich unter Bildung von Thiosulfat und Amidosulfat. Das Kaliumimidosulfit und das Baryumammoniumdoppelsalz sind auch dargestellt worden. Die ersten alkoholischen Mutterlaugen geben eine krystallinische Abscheidung von der Zusammensetzung $N_4H_{12}S_5O_{10}$. *Alex. Findlay.*

---

145. Nitrilosulfate von E. Divers und T. Haga (Journ. Coll. Sci. Imp. Univers. Tokio, Japan 17, Pt. 1. 1901). Die Verff. haben die zuerst von Fremy entdeckten Nitrilosulfate (z. B. das Ammoniumnitrilosulfat, $N(SO_3NH_4)_3.2H_2O$) eingehender studiert und die Ammonium-, Kalium-, Natrium- und Baryumsalze, sowie das Kaliumnatriumdoppelsalz dargestellt und charakterisiert.

Alex. Findlay.

---

146. Die Anwesenheit von Wasserstoff in der Luft von Lord Rayleigh (Phil. Mag. [6] 4, 416—422. 1902). Durch die spektroskopischen, sowie die Verbrennungsversuche des Verf. findet die Behauptung von A. Gautier, dass die Luft etwa $^2/_{10000}$ Teile Wasserstoff enthalte, keine Bestätigung. Die vom Verf. erhaltenen Resultate würden darauf hindeuten, dass die Menge des freien Wasserstoffs in der Luft $^1/_{30000}$ Teil des Volums nicht übertrifft. *Alex. Findlay.*

---

147. Über das Schmelzen von Quarz im elektrischen Ofen von R. S. Hutton (Mem. und Proc. Manchester Lit. and Philosoph. Soc. 46, Pt. 2. 1902). Der Quarz lässt sich in einem Bogenlicht (50 Amp.) leicht verflüssigen, und durch Anwendung von Gussformen aus sehr reiner, im elektrischen Ofen hergestellter Graphitkohle lassen sich kleine Stäbchen und Tabletten leicht verfertigen. Der Verf. hat auch einen elektrischen Ofen benutzt (50 Volt, 300 Amp.) und dickwandige Röhren, die aber nicht ganz frei von Luftbläschen waren, hergestellt.

Alex. Findlay.

---

148. Vergleich der thermischen Eigenschaften des Isopentans mit denen des normalen Pentans von J. Rose-Innes und Sydney Young (Proc. Physic. Soc. London, 17, 208—210. 1901). Betrachtet man das n-Pentan und das Isopentan als vollkommene Gase, so stellt der bei ihnen gefundene Wert von $RT - pv$ die Abweichung vom Boyleschen Gesetze dar. Die Verff. finden nun, dass das Verhältnis der Abweichungen bei den beiden Pentanen bei demselben Volum und derselben Temperatur konstant ist, dass also $\frac{RT - p_i v}{RT - p_n v} = \lambda$ oder $p_i v = \lambda p_n v + (1 - \lambda) RT$. Mittels dieser Gleichung kann man also die pv-Werte für das Isopentan berechnen, falls man diejenigen für das n-Pentan kennt. Die Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und den nach obiger Gleichung berechneten pv-Werten für das Isopentan ist im ganzen sehr befriedigend. *Alex. Findlay.*

Hosted by Google

149. Über die Resultate der Abschreckung von Kupfer—Zinnlegierungen von C. T. Heycock und F. H. Neville (Proc. Roy. Soc. 68, 171—178. 1901) Die Verff. haben die Abkühlungskurve von der Legierung $Cu_{81}Sn_{19}$ studiert, indem auch an bestimmten Punkten der Kurve die Legierung abgeschreckt wurde. Die Beschaffenheit der Legierung wurde dann durch Erhitzen bis zur Bildung einer Oxydschicht oder durch Ätzen mit Ammoniak oder Salzsäure untersucht, wodurch sich herausstellte, dass das Gefüge der Legierung längs der Abkühlungskurve sehr verschieden ist, wie man aus den beigelegten photographischen Aufnahmen leicht ersehen kann. Wegen der Einzelheiten muss auf das Original verwiesen werden, doch ist hervorzuheben, dass die von den langsam abgekühlten Legierungen gegebenen Figuren nicht ohne weitere Prüfung zuverlässige Kriterien der während des Erstarrens stattgefundenen Abscheidungen sind. Die Existenz von Cu_3Sn muss durch weitere Untersuchung bestätigt werden. *Alex. Findlay.*

---

150. Die fraktionierte Destillation als quantitative analytische Methode von Sydney Young und Emily C. Fortey (Journ. Chem. Soc. 81, 752—768. 1902). Durch eine Reihe von Versuchen zeigen die Verff., wie die Methode der fraktionierten Destillation zur quantitativen Analyse eines Gemisches zweier oder dreier Bestandteile angewandt werden kann. Die Methode erwies sich in den meisten Fällen als von ganz befriedigender Genauigkeit; für die Einzelheiten betreffs der praktischen Ausführung muss auf das Original verwiesen werden. In den Fällen, wo die Kurve der Änderung des Siedepunktes mit der Zusammensetzung sehr flach an den Enden ist, scheint die Methode nicht anwendbar zu sein. *Alex. Findlay.*

---

151. Die Dampfdrucke und Siedepunkte gemischter Flüssigkeiten. I. Teil von Sydney Young (Journ. Chem. Soc. 81, 768—776. 1902). Es ist von Guthrie (Phil. Mag. 18, 517. 1884) der Schluss gezogen worden, dass, wenn man zwei Flüssigkeiten ausfindig machen könnte, die beim Vermischen keine Kontraktion, Ausdehnung oder Wärmetönung zeigen, die Dampfdrucke sich dann sollten ausdrücken lassen durch die Gleichung $P = \frac{pP_a + (100 - p)P_b}{100}$, wo P, P_a und P_b die Dampfdrucke des Gemisches und der beiden Bestandteile a und b bei derselben Temperatur, und p den Prozentsatz an a bedeuten. Die Gültigkeit dieser Formel ist nun vom Verf. an Gemischen von Chlor- und Brombenzol, bei deren Mischen keine Volumänderung noch Wärmetönung sich konstatieren liess, geprüft und in sehr befriedigender Weise bestätigt worden. Die Untersuchung soll fortgesetzt werden. *Alex. Findlay.*

---

152. Die Dampfdrucke und spezifischen Volume von isobuttersaurem Isopropylester von S. Young und Emily C. Fortey (Journ. Chem. Soc. 81, 783—786. 1902). Der Dampfdruck und das spezifische Volum dieses Esters sind bei einer Anzahl Temperaturen bestimmt worden; schon bei 230° tritt eine teilweise Zersetzung ein. *Alex. Findlay.*

---

153. Bestimmung der Verdampfungswärmen einiger organischer Substanzen von W. Louguinine (Compt. rend. 132, 88—89. 1901). Verf. bestimmte die spezifische und die Verdampfungswärme von Anilin, Methyläthylacetoxim, Anisol und Butyronitril. *M. Herschkowitsch.*

Hosted by Google

154. Über ein neues Wolframphosphid von Ed. Defacqz (Compt. rend. **132**, 32—35. 1901). Durch Zusammenschmelzen von Kupferphosphid mit amorphem Wolfram bei 1200° und Behandeln der erkalteten Schmelze mit verdünnter Salpetersäure erhielt Verf. ein krystallinisches Kupferphosphid von der Zusammensetzung *WoPh*. Das Wolframphosphid ist an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig, bei Rotglut verwandelt es sich in grünes Wolframoxyd.

M. Herschkowitsch.

---

155. Über einige Eigenschaften des Natriumsuperoxyds von George F. Jaubert (Compt. rend. **132**, 35—36. 1902). Die vielfachen Widersprüche, die in der Litteratur über die Farbe und das Verhalten an der Luft des Natriumsuperoxyds herrschen, berichtigt Verf. dahin, dass 1. das Natriumsuperoxyd nicht weiss, sondern gelblich aussieht, es sei denn, dass es viel Hydrat oder Karbonat enthält; 2. es zerfliesst an der Luft nicht, sondern bleibt trocken und nimmt rasch an Gewicht zu.

M. Herschkowitsch.

---

156. Die Zusammensetzung des Thoriumhydrürs und Thoriumnitrids von G. Matignon und M. Delépine (Compt. rend. **132**, 36—38. 1901). Durch Erhitzen von metallischem Thorium mit Wasserstoff bei Rotglut entsteht das Thoriumhydrür ThH_4. Erwärmt man es in einem mit Luft gefüllten Glasrohr, so entsteht eine Explosion, indem das Thorium zu Oxyd verbrennt, und der Wasserstoff frei wird. Thoriumnitrid entsteht auch direkt durch Erhitzen von metallischem Thorium mit Stickstoff; mit Wasser erhitzt, zerfällt es in Thoriumoxyd und Ammoniak $Th_3N_4 + 6H_2O = 3ThO_2 + 4NH_3$. Beide Verbindungen verbrennen im Sauerstoff ohne Lichterscheinung.

M. Herschkowitsch.

---

157. Einwirkung von Wasserstoff auf Wismutmonosulfür von H. Pélabon (Compt. rend. **132**, 78—80. 1901). Verf. studierte das Gleichgewicht der Reaktion $BiS + H_2 \leftrightarrows Bi + H_2S$, indem er 1. Wasserstoff auf Wismutmonosulfür, 2. Schwefelwasserstoff auf Wismut und 3. Wasserstoff auf ein Gemenge aus Schwefel und Wismut einwirken liess. Die Versuchstemperatur betrug 610°, bezw. 440°. Bei ersterer stellte sich das Gleichgewicht schon nach 20 Minuten, bei letzterer erst nach 90 Stunden ein.

M. Herschkowitsch.

---

158. Über die Thalliumchlorobromide vom Typus $Thx_3 3Thx$ von V. Thomas (Compt. rend. **132**, 80—83. 1901). Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Thalliumchlorür in der Kälte Brom, so entsteht ein Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung, je nach der Menge des Broms. Löst man den Niederschlag in heissem Wasser und lässt ihn auskrystallisieren, so besitzen die Krystalle, die sich zuerst ausscheiden, die Zusammensetzung $Th_4Cl_3Br_3$. Die Krystalle werden vom Wasser zersetzt.

M. Herschkowitsch.

---

159. Über die Verbindung von Borbromid mit den Phosphorchloriden von Tarible (Compt. rend. **132**, 83—85. 1901). Verf. erhielt aus Borbromid mit Phosphortrichlorid bei gewöhnlicher Temperatur und mit Phosphorpentachlorid bei 150° krystallinische Verbindungen von der Zusammensetzung $PCl_3 2BoBr_3$, bezw. $PCl_5 2BoBr_3$.

M. Herschkowitsch.

Hosted by Google

Autoren-Register zu Band XL, XLI und XLII.

R bedeutet Referat.

Abegg, R., u. G. Bodländer, Elektroaffinität als Basis für die Systematisierung der anorganischen Verbindungen. *R.* XLII. 507.
— u. W. Gaus, Beiträge zur Theorie der direkten Bestimmungsmethode von Ionenbeweglichkeiten. XL. 737.
— u. H. Riesenfeld, Lösungsvermögen von Salzlösungen für Ammoniak nach Messungen seines Partialdruckes. I. XL. 84.
Aberson, J. H., siehe W. van Dam.
Adams, C. F., Apparat zur Bestimmung des Ausdehnungskoëffizienten der Luft unter konstantem Druck. *R.* XL. 114.
Adriani, J. H., Eutektische Linien bei Systemen dreier Stoffe, von denen zwei optische Antipoden sind. *R.* XLII. 113.
Almenröder, K., siehe A. Gimbel.
Anderson, W. R., siehe J. W. Mellor.
Andres, A., siehe L. Pesci.
Archibald, E. H., Ionisationskoëffizienten für Lösungen, die Kalium- und Natriumsulfat enthalten. *R.* XLII. 709.
— siehe Th. W. Richards.
Ashley, H. E., siehe H. Fay.
Aston, F. W., siehe P. F. Frankland.
Atkins, M. D., Polarisation und innerer Widerstand von elektrolytischen Zellen. *R.* XLI. 122.
Atwater, W. O., u. F. G. Benedict, Ergebnis der Versuche über den Stoff- und Energiewechsel im menschlichen Körper. *R.* XLI. 511.
Auerbach, F., Weltherrin und ihr Schatten. *R.* XLI. 756.
Auwers, K., Kryoskopische Notizen. XLII. 629.
— Zusammenhang zwischen Konstitution und kryoskopischem Charakter von Lösungsmitteln. XLII. 513.
Ayres, C. H. jr., Messung des inneren Widerstandes galvanischer Zellen. *R.* XLI. 501.

Bach, A., Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf trockenes Kaliumpersulfat. *R.* XLI. 238.
Baker, H. B., Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff. *R.* XLII. 127.
Bakker, G., Theorie der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes. II. XLII. 68.
Balachowsky, D., Elektrolytische Bestimmung des Kadmiums. *R.* XLII. 118.
— Elektrolytische Bestimmung des Wismuts. *R.* XLI. 504.
Bamberger, E., Molekulargewicht der Nitrosoaryle. *R.* XLI. 637.
Bancroft, W. D., Synthetische Analyse fester Phasen. *R.* XLII. 509.
— Analytische Chemie und die Phasenregelklassifikation. *R.* XLII. 509.
— Dissociationsstudien. II. *R.* XL. 376.
— Isohydrische Lösungen. *R.* XL. 119.
— Laboratoriumsapparat f. Zersetzungsspannungen. *R.* XLI. 118.
— Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht. *R.* XL. 376.
Barbour, W., siehe T. Purdie.
Barnes, J., Depression des Gefrierpunktes in Lösungen, welche Salzsäure und Schwefelsäure enthalten. *R.* XLII. 508.
— H. F., Hermetisch geschlossene Form des Clarkschen Normalelements. *R.* XLI. 120.
— Dichte des Eisens. *R.* XL. 118.
— u. H. L. Cooke, Spezifische Wärme unterkühlten Wassers. *R.* XLII. 640.
— J., u. E. P. Hyde, siehe H. C. Jones.
Bartorelli, A., Verhalten des Aluminiums als Elektrode. *R.* XLI. 113.
Baskerville, Ch., Existenz eines neuen mit Thorium associierten Elementes. *R.* XLI. 378.
Basquin, O. H., Das vom Zinn-, Kupfer-, Silber- etc. Metallbogen gelieferte Wasserstoffspektrum. *R.* XLI. 117.
Batschinski, A., Bemerkung über das Gesetz der geraden Mittellinie. XLI. 741.
— Erweiterung des Begriffes der kritischen Grössen. XL. 629.
Baud, A., siehe Ph. A. Guye.
Baumhauer, H., Ursprung und die gegen-

Hosted by Google

seitige Beziehung der Krystallformen. *R.* XLII. 512.
Baur, E., Synthetische Bildung von Ammoniak. *R.* XLI. 510.
— Bil ungsverhältnisse von Orthoklas und Albit. XLII. 567.
— Reduktionspotential der Aldehyde. *R.* XLI. 636.
— u. R. Marc, Luminescenzspektren der seltenen Erden. *R.* XLI. 631.
Baeyer, A., u. V. Villiger, Basische Eigenschaften des Sauerstoffs. *R.* XLI. 633.
— — Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd. *R.* XLI. 235.
— — Sulfomonopersäure. *R.* XLI. 235.
Bayley, E. H. S., u. H. P. Cady, A Laboratory guide to the study of qualitative analysis. 4 ed. *R.* XL. 127.
Beckmann, E., Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrössen. XL. 129.
— Spektrallampen. XL. 465.
Becquerel, H., Strahlung des Urans. *R.* XLI. 502.
Behrens, Th. H., Unterscheidung fester Teerkohlenwasserstoffe auf mikrochemischem Wege. *R.* XLI. 753.
Belby, G. T., u. G. H. Henderson, Wirkung von Ammoniak auf Metalle bei hohen Temperaturen. *R.* XL. 639.
Belloc, G., Thermoelektrisches Verhalten des Stahls. *R.* XLII. 117.
Bellucci, J., Platinjodid. *R.* XLI. 112.
Benedicks, C., Elektrischer Leitungswiderstand des Stahles und des reinen Eisens. XL. 545.
Benedict, F. G., Chemisches Verfahren zur Erzielung von Vacuis. *R.* XLII. 709.
— siehe W. O. Atwater.
Bericht der internationalen Atomgewichts-Kommission nebst Bemerkungen von W. Ostwald. XLII. 634.
Bernstein, J., Kräfte der Bewegung in der lebenden Substanz. *R.* XLI. 756.
Berthelot, Bedingungen der chemischen Wirksamkeit stiller elektrischer Entladungen. *R.* XLII. 122.
— Kohlenoxyd und Silber. *R.* XLII. 124.
— Merkmale zur Unterscheidung von Gasübersättigungen physikalischer und chemischer Natur. *R.* XLII. 120.
— Anfänglicher Verlauf chemischer Umsetzung. Verbindung von Silber mit Sauerstoff. *R.* XLII. 124.
— Wasserstoff und Silber. *R.* XLII. 125.
— D., Siedepunkte von Zink und Kadmium. *R.* XLII. 118.
Bial, M., Antiseptische Funktion des *H*-Ions verdünnter Säuren. XL. 513.
Biddle, H. C., Reduktion von Kupfer durch Lösungen von Ferrosalzen. *R.* XLI. 372.
Bijl, H. C., Natur der Kadmiumamalgame und ihr elektromotorisches Verhalten. LXI. 641.
Billitzer, J., Über die saure Natur des Acetylens. XL. 535.
Biltz, H., Dissociation der Schwefelmolekeln S_8. *R.* XLI. 632.
— W., Zur Kenntnis der Lösungen anorganischer Salze in Wasser. XL. 185.
Blaise, F. E., A travers la matière et l'énergie. *R.* XL. 379.
Blake, J. C. u. F. C., Geschwindigkeit der Hydratation d. Metaphosphorsäure. *R.* 375.
— F. C., siehe J. C. Blake.
Blanchard, A. A., Zersetzung des Ammoniumnitrits. XLI. 681.
Bodländer, G., siehe R. Abegg.
Boltzmann, L., Leçons sur la théorie des gaz. *R.* XL. 380.
Bon, G. Le, Änderung der chemischen Eigenschaften einiger Elemente durch Beimengung von Spuren fremder Stoffe. *R.* XLII. 121.
Bone, W. A., u. D. S. Jordan, Unmittelbare Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff. II. *R.* XL. 510.
— u. H. G. Sprankling, Synthese von Alkyltrikarballylsäuren. *R.* XLI. 506.
— u. R. V. Wheeler, Langsame Oxydation des Methans bei niedrigen Temperaturen. *R.*. XLII. 245.
Borcher, siehe Nernst.
Boeseken, J., Zur Kenntnis der Friedel-Craftsschen Reaktion. *R.* XLI. 745.
Böttger, W., Grundriss der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Ionen. *R.* XLI. 124.
Boudin, M., siehe K. Onnes.
Boudouard, O., Einfluss des Druckes auf das chemische Gleichgewicht. *R.* XLII. 126.
Boussinesq, J., Theorie analytique de la chaleur mise en harmonie avec la thermodynamique et avec la theorie mécanique de la lumière. I. *R.* XL. 128.
Boynton, W. P., I. Gibbssches thermodynamisches Modell, II. Gibbssches thermodynamisches Modell für eine der van der Waalschen Gleichung gehorchenden Substanz. *R.* XL. 504.
— Die beiden spezifischen Wärmen der Gase. *R.* XL. 504.
Braun, F., Drahtlose Telegraphie durch Wasser und Luft. *R.* XL. 384.
Bredig, G., u. J. Weinmayr, Periodische Kontaktkatalyse. XLII. 601.
Bremer, G. J. W., Dichte und Wärme-

Hosted by Google

ausdehnung von Magnesiumchloridlösungen. *R.* XLII. 375.
Breukeleveen, M. van, u. A. Ter Horst, Verbindungen des Kohlenoxyds mit Eisen und ihre Bedeutung für die Wassergastechnik. *R.* XLI. 746.
Briggs, L. J., siehe F. K. Cameron.
Brochet, A., Elektrolyse konzentrierter Hypochloritlösungen. *R.* XLII. 117.
— Nebenreaktionen bei der Elektrolyse. *R.* XLII. 120.
Brown, A. J., Enzymwirkung. *R.* XLII. 242.
— H. T., u. T. A. Glendinning, Geschwindigkeit der Stärkehydrolyse durch die Diastase, nebst einigen Bemerkungen über die Enzymwirkung. *R.* XLII. 243.
Brunck, O., Cyanverbindungen des Silbers und Kupfers in der Gewichtsanalyse. *R.* XLI. 240.
— Einige krystallisierte, metallische Verbindungen des Aluminiums. *R.* XLI. 633.
Bruner, L., Chemische Dynamik der Bromsubstitution. XLI. 513.
Bruni, G., Gegenseitige Löslichkeit von Flüssigkeiten. *R.* XLI. 111.
— F. Gorni, Feste Lösungen in Mischungen von drei Substanzen, II. Mitteilung. *R.* XLI. 111.
— G., Feste Lösungen. *R.* XL. 121.
Bruyn, B. R. de, siehe A. F. Holleman.
— C. A. L., Demonstration der relativen Stärke der Säuren. *R.* XLI. 744.
— Grösse der Teilchen in kolloidalen oder Pseudolösungen. *R.* XLI. 748.
— Physikalischer Zustand von in Gelatine gebildeten wasserunlöslichen Substanzen. *R.* XLI. 747.
— u. A. Steger, Einfluss des Wassers auf die Bildungsgeschwindigkeit der gewöhnlichen Äther. *R.* XLI. 744.
Buchner, E., u. R. Rapp, Alkoholische Gärung ohne Hefezellen. *R.* XLI. 238.
Büchner, E. H., siehe E. Cohen.
Bugarszky, St., Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol. XLII. 545.
Burrows, G. H., Klasse von Beziehungen zwischen thermischen u. dynamischen Koëffizienten. *R.* XL. 505.
Buscemi, V., Elektromotorische Kräfte zwischen Metallen in geschmolzenen Salzen. *R.* XLI. 112.

Cady, H. P., siehe Baylay.
Caldwell, siehe H. C. Jones.
Calugareanu u. V. Henri, Diffusion von Farbstoffen in Gelatine u. Wasser. *R.* XLII. 377.
Cameron, F. K., Löslichkeit von Gips in wässerigen Lösungen von Natriumchlorid. *R.* XLI. 383.
— u. L. J. Briggs, Gleichgewicht zwischen Karbonaten und Bikarbonaten in wässeriger Lösung. *R.* XLI. 498.
— u. A. Seidell, Löslichkeit von Calciumkarbonat in wässerigen Lösungen gewisser Elektrolyte im Gleichgewicht mit der atmosphärischen Luft. *R.* XLI. 499.
— — Löslichkeit von Gips in wässerigen Lösungen gewisser Elektrolyte. *R.* XLI. 498.
— siehe J. A. Emery.
— siehe W. H. Krug.
Campbell, W., u. J. A. Mathews, Aluminiumlegierungen. *R.* XLI. 377.
Campetti, A., Beziehungen zwischen Löslichkeit und Lösungswärme. *R.* XLI. 109.
Cannizzaro, S., Elektrochemischer Unterricht. *R.* XLI. 114.
Carhart, H. S., Verschiedene Bestimmungen der E. M. K. des Clarkelements. *R.* XLI. 120.
— Thermodynamik der Voltaschen Zelle. *R.* XLI. 123.
Carpenter, H. C. H., Oxydation der schwefligen Säure zu Dithionsäure durch Metalloxyde. *R.* XLI. 506.
Carrara, G., Hydrat des Sulfurylchlorids u. seine unveränderte Löslichkeit in Wasser. *R.* XL. 755.
Caubel, F, Die Verflüssigung von Gasgemischen XL. 257.
Cazeneuve, P., Diphenylkarbazid als sehr empfindliches Reaktiv auf verschiedene Metallverbindungen. *R.* XLII. 118.
Centnerszwer, M., siehe P. Walden.
Chabrié, C., u. E. Rengade, Stellung des Indiums im Systeme der Elemente. *R.* XLII. 126.
Checchi, G., siehe N. Tarugi.
Chevallier, H., Dauernde Änderungen von Metalldrähten und die Variation des elektrischen Widerstandes derselben. *R.* XLII. 125.
Christensen, J. C., Siedepunkte von Gemischen von Chloral und Wasser. *R.* XL. 376.
Christy, S. B., Elektromotorische Kraft von Metallen in Cyanidlösungen. *R.* XLI. 123.
Chroustchoff, P., Kryoskopische Untersuchungen. *R.* XLII. 122.
Chwolson, O. D., Lehrbuch der Physik. *R.* XLII. 253.

Hosted by Google

Ciamician, G., Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride nach Prof. Oddo. *R.* XLI. 108.
— u. P. Silber, Chemische Lichtwirkungen. *R.* XLI. 110. 242.
Ciommo, G. di, Elektrisches Leitvermögen von Natrium- und Kaliumhydrat in Glycerinlösung. *R.* XLI. 113.
Clark, J. F., Toxischer Wert des Merkurichlorids und seiner Doppelsalze. *R.* XL. 377.
Clarke, F. W., Berechnung der Atomgewichte. *R.* XLII. 505.
— Jahresbericht d. Atomgewichtskommission. Die im Jahre 1900 veröffentlichten Bestimmungen. *R.* XL. 109.
— Neunter Jahresbericht der Atomgewichtskommission. Im Jahre 1901 veröffentlichte Bestimmungen. *R.* XLI. 379.
— M. E., siehe J. H. Kastle.
Clerke, A. M., Low-Temperature Research at the Royal Institution of Great Britain. *R.* XLI. 251.
Cohen, E., Experimentelle Bestimmung der fiktiven Lösungswärme. *R.* XLII. 248.
— Enantiotropie des Zinns. *R.* XLI. 750. *R.* XLII. 113. 252.
— Thermodynamik der Normalelemente II. *R.* XLI. 750.
— — — — III. *R.* XLI. 750.
— Vorträge für Ärzte über physikalische Chemie. *R.* XL. 124.
— u. E. H. Büchner, Löslichkeitsregel von Etard. *R.* XLII. 115.
— u. H. Raken, Löslichkeit von kohlensaurem Kalk in Seewasser. *R.* XLI. 750.
Cohn, E., Elektromagnetisches Feld. *R.* XL. 124.
Collie, J. N., Zersetzung von Kohlendioxyd durch elektrische Entladung bei niedrigen Drucken. *R.* XL. 638.
Colson, A., Beitrag zum Studium der verdünnten Gase. *R.* XLII. 125.
Cooke, H. L., siehe H. T. Barnes.
Coppadoro, A., Gegenseitige Beeinflussung zweier katalytischer Reaktionen. *R.* XL. 757.
Coppet, L. C. de, Heptahydrat des Natriumsulfates. *R.* XLII. 379.
— Freiwillige Krystallisation des Hydrates $Na_2SO_4.10H_2O$ aus übersättigten Natriumsulfatlösungen; Bemerkungen über die Grenze des metastabilen Zustandes dieser Lösungen. *R.* XLII. 378.
— L. C., Temperatur der maximalen Dichte wässeriger Lösungen von Chlorammonium und von Brom- und Jodlithium. *R.* XLI. 504.
Cotton, A., Gegenwärtiger Zustand des Kirchhoffschen Gesetzes. *R.* XLI. 117.
Cottrell, F. G., Löslichkeit des Mangansulfats. *R.* XL. 118.
— Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem. XLII. 385.
Crafts, J. M., Katalyse in konzentrierten Lösungen. *R.* XL. 113.
Curie, Atomgewicht des radiumhaltigen Baryums. *R.* XLII. 118.
Cushman, A. S., Mitteilung über einige modifizierte Formen physikalisch-chemischer Messapparate. *R.* XL. 506.

Dam, W. van, Einwirkung von Kaliumhypobromit auf die Amide der Oxybenzoësäuren. *R.* XLI. 745.
— u. J. H. Aberson, Geschwindigkeit der intramolekularen Wanderung der Bromamide unter dem Einflusse von Alkali. *R.* XLI. 748.
Dannemann, Fr., Grundriss einer Geschichte der Naturwissenschaften. I. Band, zweite Aufl. *R.* XLI. 255.
Dawson, H. M., Molekularkomplexität der Essigsäure in Chloroformlösung. *R.* XLII. 244.
— u. J. McCrae, Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung, II. Absorptionsvermögen verdünnter Lösungen von Alkalisalzen. *R.* XL. 510.
— — — — III. Salze der alkalischen Erdmetalle. *R.* XL. 512.
— — — — IV. Einfluss der Temperatur auf die Dissociation des Cupriammoniumsulfats. *R.* XL. 638.
— u. R. Gawler, Existenz von Polyjodiden in Nitrobenzollösung. *R.* XLII. 244.
— u. F. E. Grant, Methode zur Messung des Teilungsverhältnisses einer Base zwischen zwei Säuren. *R.* XLII. 244.
— u. P. Williams, Bestimmung von Umwandlungstemperaturen. *R.* XL. 373.
Day, A. L., siehe Holborn.
Debus, H., Erinnerungen an Robert Wilhelm Bunsen und seine wissenschaftlichen Leistungen. *R.* XL. 121.
Debierne, A., Künstliches radioaktives Baryum. *R.* XLII. 117.
Defacqz, E., Wolframphosphid. *R.* XLII. 713.
Delépine, M., Acetale einwertiger Alkohole. *R.* XLII. 121.
— Acetale mehrwertiger Alkohole. *R.* XLII. 121.
— Reduktion des Anhydrids der Wol-

Hosted by Google

framsäure mit Zink; Darstellung von reinem Wolfram. *R.* XLI. 505.
Delépine, M., siehe G. Matignon.
Demarçay, E., Gadolinium. *R.* XLII. 118.
— Neue Spektren der seltenen Erden. *R.* XLII. 118.
— Spektren von Samarium und Gadolinium. *R.* XLII. 123.
— Spektrum des Radiums. *R.* XLII. 116.
Dennison, R. D., siehe Steele.
Deventer, Ch. M. van, Physikalische Chemie für Anfänger. 2. Aufl. *R.* XL. 125.
Dewar, J., Nadir der Temperatur und verwandte Probleme. *R.* XL. 115.
— Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs, bestimmt durch Wasserstoff- u. Heliumgasthermometer *R.* XL. 115.
— siehe Liveing.
Ditte, A., Krystallisieren des Goldes. *R.* XLI. 503.
Divers, E., u. T. Haga, Nitrilosulfate. *R.* XLII. 711.
— u. M. Ogawa, Ammonium und andere Imidosulfite. *R.* XLII. 711.
— Darstellung des Sulfamids aus Ammoniumamidosulfit. *R.* XLII. 245.
Doht, W., siehe A. Stock.
Douglas, J. M., siehe H. C. Jones.
Doyer van Cleeff, G., Demonstration der Wirkung der normalen Salze auf Lösungen, welche Hydroxylionen enthalten. *R.* XLII. 246.
Drew, E. R., Bestimmung der Viskosität des Wassers. *R.* XL. 118.
Drude, P., Verbesserung des Apparats zur Messung der Diektrizitätskonstante mit Hilfe elektrischer Drahtwellen. XL. 635.
Duane, W., Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. *R.* XL. 506.
Ducru, O., Ammoniakalische Kobaltarseniate. *R.* XLII. 121.
— Methode der Arsenbestimmung. *R.* XLII. 122.
— Ammoniakalische Nickelarseniate. *R.* XLII. 121.
Dufau, Em., Krystallinisches Monocalciumaluminat. *R.* XLII. 119.
Duhem, P., Emission und Absorption von Wasserdampf durch kolloidale Stoffe. *R.* XL. 119.
— Thermodynamique et chimie. *R.* XL. 381.
— Verflüssigung eines Gemisches zweier Gase. Zusammensetzung der Flüssigkeit und des Dampfes. *R.* XL. 505.

Ebaugh, Clarence, Atomgewicht von Arsen. *R.* XLII. 506.
Ebersole, Morris R., Siedepunktsminima und Zusammensetzung des Dampfes. *R.* XL. 375.
Eder, J. M., Jahrbuch der Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1901. *R.* XL. 122; 1902. *R.* XLII. 254.
Egidi, M., siehe Montemartini.
van Eijk, C., Bildung von Mischkrystallen von Thalliumnitrat und Thalliumjodid. *R.* XLI. 750.
Emery, J. A. u. F. K. Cameron, Gefrierpunktskurve von Salzsäure und Phenol enthaltendem Wasser. *R.* XL. 373.
Emmerling, O., Einwirkung des Sonnenlichts auf die Enzyme. *R.* XLI. 637.
— Synthetische Wirkung der Hefemaltase. *R.* XLI. 637.
Engelhardt, V., Monographien über angewandte Elektrochemie. *R.* XLI. 254.
Engler, C., u. W. Frankenstein, Aktivierung des Sauerstoffs. Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe. *R.* XLI. 634.
Enklaar, J. E., Einfluss von Säuren auf die Löslichkeit von Salzen mit gleichnamigem Ion. *R.* XLII. 246.
Errera, L., Myriotonie als osmotische Masseinheit. *R.* XLII. 377.
Euler, H., Zur Frage der Inversion des Rohrzuckers. *R.* XLI. 239.
— Zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit XL. 498.
Everdingen, E. van, Hallphänomen und den Widerstand innerhalb und ausserhalb des Magnetfeldes bei Wismutkrystallen u. Fortsetzung. *R.* XLII. 113.
— Hallphänomen und die magnetische Widerstandszunahme von Wismut bei sehr tiefen Temperaturen II. *R.* XLI. 752.
Exner, F., u. E. Haschek, Notiz über das Spektrum des Siliciums. *R.* XLI. 117.
Eydmann, F. H. jr., Entflammungstemperatur des Phosphors. *R.* XLI. 749.

Farmer, R. C., Methode zur Bestimmung der hydrolytischen Dissociation. *R.* XL. 507.
Fawsitt, Ch. E., Zersetzung des Harnstoffs XLI. 601.
Fay, H., u. H. E. Ashley, Legierungen von Antimon und Tellur. *R.* XLI. 376.
— u. C. B. Gillson, Legierungen von Blei und Tellur. *R.* XLI. 376.
— u. E. North, Natur der Bleiamalgame. *R.* XLI. 116.
Federlin, W., Reaktion zwischen Kaliumpersulfat, Jodwasserstoff u. phosphori-

ger Säure. Ein Modell für Übertragungskatalyse. XLI. 565.
Férée siehe Guntz.
Ferrero, E., Innere Reibung der Lösungen des Chromalauns. *R.* XLI. 113.
Findlay, A., Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten und Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen und über eine Formel für die latenten Verdampfungswärmen XLI. 28.
— Nachtrag zu meiner Abhandlung: Vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten XLII. 110.
Fischer, Th., A. Junghahn u. J. Pinnow, Katechismus der chemischen Technologie. *R.* XLI. 758.
Fittica, F., Geschichte der Sulfitzellstoff-Fabrikation. *R.* XLII. 512.
Flemming, W., Gerinnungsgeschwindigkeit kolloidaler Kieselsäure XLI. 427.
Flusin, G., Osmose der Flüssigkeiten durch eine Schweinsblasenmembran. *R.* XLII. 127.
Fonzes-Diacon, Kobaltselenide. *R.* XLII. 121.
— Kupferselenide. *R.* XLII. 126.
— Nickelselenide. *R.* XLII. 119.
— Selenkadmium. *R.* XLII. 123.
Foote, H. N., Mischkrystalle aus Kupfer- und Zinksulfat. *R.* XLI. 373.
— Mischkrystalle aus Silberchlorat und Natriumchlorat und ihre Lösungen. *R.* XLII. 510.
Föppl, A., Vorlesungen über technische Mechanik. Dynamik. 2. Aufl. *R.* XLI. 511.
Fortey, E. C., siehe S. Young.
Fortschritte der Physik 1899. Zweite Abt., Physik des Äthers. — Dritte Abt., kosmische Physik. *R.* XLI. 126.
— — — 1902. Halbmonatliches Litteraturverzeichnis. *R.* XLI. 126.
Fowler, G. J., u. Ph. J. Hartig, Bildungswärme u. Konstitution des Eisennitrids. *R.* XL. 507.
Fox, Ch. J. J., Löslichkeit des Schwefeldioxyds in wässerigen Salzlösungen und seine Wechselwirkung mit den Salzen. XLI. 458.
Francesconi, L., u. A. Parroszani, Ein Isomeriefall bei Hydroxylharnstoffen. *R.* XL. 758.
Frankenstein, W., siehe C. Engler.
Frankland, P. F., u. F. W. Aston, Einfluss einer heterocyklischen Gruppe auf das Drehungsvermögen; die Methyl- und Methylester der Dipyromucylweinsäure. *R.* XL. 509.
Franklin, E. C., u. O. H. Stafford, Reaktionen zwischen sauren und basischen Amiden in flüssigem Ammoniak. *R.* XLII. 511.
Frapie, F. R., siehe Th. W. Richards.
Frazer, J. C. W., siehe H. N. Morse.
Friend, G. C., u. E. F. Smith, Atomgewicht des Antimons. *R.* XL. 110.

Gale, H. C., Beziehung zwischen der Dichte und dem Brechungsindex der Luft. *R.* XLI. 380.
Galeotti, G., Durchlässigkeit der tierischen Membranen. *R.* XLI. 115.
— Permeabilität der tierischen Membranen XL. 481.
Gaus, W., siehe R. Abegg.
Gautier, A., Ursprung des Wasserstoffs in der Atmosphäre. *R.* XLII. 120.
Gawler, R., siehe H. M. Dawson.
Getman, F. H., siehe H. C. Jones.
Geuns, J. W. van, Explosivität eines Gemisches von Kaliumcyanid und Nitrit. *R.* XLI. 747.
Gibbs, J. W., Elementary Principles in Statistical Mechanics. *R.* XLI. 245.
Giesel, F., Radioaktive Stoffe. *R.* XLI. 636.
— Radioaktive Substanzen und deren Strahlen. *R.* XLII. 256.
Gillson, C. B., siehe H. Fay.
Gimbel, A., u. K. Almenröder, Chemische Äquivalenztabellen. *R.* XLI. 640.
Glendinning, T. A., siehe H. T. Brown.
Goebel, J. B., Zahlenbeispiel zur neueren Theorie der Lösungen XLII. 59.
Goldberg, E., Beitrag zur Kinetik photochemischer Reaktionen. Die Oxydation von Chinin durch Chromsäure. XLI. 1.
Gordon, P., u. Limpach, L., Beziehungen zwischen physikalischen Konstanten u. Konstitution bei den Aminen des Benzols. *R.* XL. 638.
Gorni, F., siehe G. Bruni.
Grant, F. E., siehe H. M. Dawson.
Groll, F., siehe R. Wolffenstein.
Groschuff, E., Baryumoxalate. Studien über die Löslichkeit der Salze. *R.* XLI. 635.
Groshans, J. A., Absoluter Nullpunkt des hundertteiligen Thermometers. XLII. 626.
Gubser, Al., siehe A. Werner.
Guichard, M., Einwirkung von Wasserdampf, bezw. Gemischen von Wasserdampf und Wasserstoff auf Molybdän und seine Oxyde. *R.* XLII. 124.
— Blaues Molybdänoxyd. *R.* XLII. 118.
Guillaume, Ch. Ed., et L. Poincaré, Traveaux du Congrès International de Physique. *R.* XLI. 640.

Hosted by Google

Guntz u. Férée, Amalgame von Natrium und Kalium. *R.* XLI. 505.
Gustavsohn, G., Einfluss der Bromwasserstoffsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Brom mit Trimethylen. *R.* XLII. 117.
Guye, Ph. A., u. A. Baud, Polymerisation organischer Flüssigkeiten. *R.* XLII. 379.
— u. F. L. Perrot, Tropfenzähler zur Messung von Oberflächenspannungen. *R.* XLII. 382.

Haber, F., Bemerkung über die Amalgampotentiale und über die Einatomigkeit in Quecksilber gelöster Metalle. XLI. 399.
Haga, T., siehe E. Divers.
Hahn, O., Gleichgewicht $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$. XLII. 717.
Hall, E., siehe A. Smith.
Hall, Roy D., siehe L. Kahlenberg.
Hällstén, K., Bemerkung zu d. Clapeyron-Clausiusschen Gleichung für die latende Wärme. XLII. 369.
Hamburger, Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen für NO_3'- und SO_4''-Ionen. *R.* XLII. 113.
— H. J., Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften, zugleich Lehrbuch physikalisch-chemischer Methoden I. *R.* XLI. 243.
Hantzsch, A., Verhalten von Natriumsulfat in wässeriger Lösung XLII. 202.
— u. A. Holl, Sogenanntes Sulfimid. *R.* XLI. 635.
— u. E. Voegelen, Kenntnis der sogenannten Isoamide und der echten Säureamide. *R.* XLI. 634.
Harries, S. H., Mathematischer Ausdruck des periodischen Gesetzes. *R.* XLI. 382.
Harrison, C. N., siehe H. A. Rowland.
Hartley, W. N., Absorptionsspektren der Metallnitrate. *R.* XLII. 245.
— u. H. Ramage, Bestimmung der Wellenlängen der Hauptlinien im Spektrum des Galliums. *R.* XLI. 117.
Hartmann, Ch. M. A., Erste Falte in der van der Waalsschen Fläche der freien Energie für Mischungen aus zwei Substanzen. *R.* XLI. 382.
— Kondensationserscheinungen bei Gemischen in der Nähe des kritischen Zustandes. *R.* XLI. 751.
Hartog, Ph. J. siehe Fowler.
Haschek, E., Spektroskopische Studien. *R.* XLII. 709.
— siehe F. Exner.
Hasselberg, B., Bogenspektrum des Vanadins. *R.* XLI. 117.
Hauser, L., Einfluss des Druckes auf die Viskosität des Wassers. *R.* XL. 640.
Heck, O., Natur der Kraft und des Stosses. *R.* XLI. 758.
Heimrod, G. W., siehe Th. W. Richards.
Heinze, O. J., Verschiedene Aktivitätsgrade der X-Strahlen. *R.* XLII. 511.
Hemptinne, A. de, Bildung von Ozon durch elektrische Entladungen. *R.* XLII. 376.
— Einwirkung von radioaktiven Stoffen auf das Leuchten von Gasen XLI. 101.
— Synthese von Ammoniak durch Elektrizität. *R.* XLII. 376.
Henderson, G. G., siehe Belby.
Henniger, K. A., Chemisch-analytisches Praktikum behufs Einführung in die qualitative Analyse. *R.* XLI. 512.
Henri, V., u. Larguier des Bancels, Gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure auf Saccharose und Methylacetat. *R.* XLII. 378.
— siehe Calugareanu.
Heycock, C. T., u. F. H. Neville, Abschreckung v. Kupfer-Zinnlegierungen. *R.* XLII. 712.
Heydweiler, A., Gewichtsänderungen bei chemischer und physikalischer Umsetzung. *R.* XL. 639.
Heyl, P. R., Krystallisation unter dem Einflusse elektrostatischer Spannung. *R.* XLI. 380.
Hinrichsen, F. W., Verbindungsgewicht des Calciums. II. XL. 746.
Höber, R., Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe. *R.* XLII. 252.
van't Hoff, J. H., Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch-chemischen Standpunkt. *R.* XLI. 249.
Hofmann, K. A., u. Ed. Strauss, Radioaktives Blei. *R.* XLI. 235, 634.
— Radioaktive Stoffe. *R.* XLI. 638.
— A. Korn u. E. Strauss, Einwirkung von Kathodenstrahlen auf radioaktive Substanzen. *R.* XLI. 234.
Hohenemser, W., u. R. Wolffenstein, Stereochemie der Piperidinreihe. *R.* XLI. 630.
Hoisboer, H. B., Lösungswärmen im allgemeinen, im besonderen die von Kadmiumsulfat $^8/_3$ H_2O. *R.* XLI. 753.
Holborn, L., Untersuchungen über Platinwiderstände und Petrolätherthermometer. *R.* XL. 750.
— Day, A. L., Ausdehnung einiger Metalle bei höherer Temperatur. *R.* XL. 114.
Holl, A., siehe A. Hantzsch.
Holleman, A. F., Gleichzeitige Bildung isomerer Benzolsubstitutionsprodukte III. *R.* XLI. 747.

Hosted by Google

Holleman, A. F., IV. *R.* XLI. 749.
— u. B. R. de Bruyn, Elektrische Leitfähigkeit der Chlor- und Bromnitrobenzoësäuren. *R.* XLII. 247.
— — Nitrierung des Nitrobenzols. *R.* XLI. 746.
Hollemann, A. F., A Textbook of Inorganic Chemistry. *R.* XLI. 243.
Holley, C. D., Flüssigkeitsgemische mit einem Siedepunktsminimum. *R.* XLII. 510.
Hollmann, R., Doppelsalze von Magnesium- und Zinksulfat. XL. 577.
— Maxima und Minima der Spaltungskurven wasserhaltiger Mischkrystalle. Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle. XLII. 597.
— Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle. XL. 561.
Holmes, W. B., siehe A. Smith.
Hormell, W. G., Dielektrizitätskonstante der Paraffine. *R.* XLI. 500.
Horn, D. W., siehe H. N. Morse.
Hübl, A. Fr. von, Entwickelung von photographischen Bromsilber-Gelatineplatten bei zweifelhaft richtiger Exposition. 2. Aufl. *R.* XL. 123.
Huff, W. B., Quecksilberspektren. *R.* XLI. 117.
Huldschinsky, E., siehe A. Rosenheim.
Hulett, G. A., Beziehung zwischen negativem Druck und osmotischem Druck. XLII. 353.
— Gipslösungen als Basis für Leitfähigkeit. XLII. 577.
Humphreys, W. J., Apparat zur Veranschaulichung des Boyleschen Gesetzes. *R.* XL. 114.
Husmann, A., K. Koppes Anfangsgründe der Physik. *R.* XLI. 127.
Hutton, R. S., Schmelzen von Quarz im elektrischen Ofen. *R.* XLII. 711.
Hyde, E. P., u. J. Barnes, siehe H. C. Jones.

Irvine, J. C., siehe T. Purdie.
Itzig, H., Einfluss von Molybdänsäure und Molybdaten auf die spezifische Drehung von Malaten. *R.* XLI. 510.
— Einwirkung von Molybdaten und Wolframaten auf die spezifische Drehung von weinsauren Salzen. *R.* XLI. 237.
— Komplexe Verbindungen der Uransäure. *R.* XLI. 637.

Jaeger, W., Bemerkung zu einer Mitteilung des Herrn H. C. Bijl über Kadmiumamalgame. XLII. 632.
Jahn, H., Entwurf einer erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen. XLI. 257.
Jaubert, G. F., Eigenschaften des Natriumsuperoxyds. *R.* XLII. 713.
Jennison, Herstellung von Farblacken. *R.* XL. 125.
Jezler, H., Entwickelung unserer Naturanschauung im XIX. Jahrhundert und Friedrich Mohr. *R.* XLI. 756.
Jones, H. C., Dissociationsvermögen verschiedener Lösungsmittel. Eine Zusammenfassung. *R.* XL. 379.
— Elements of Physical Chemistry. *R.* XLI. 757.
— Molekulargewichte einiger Salze in Aceton. *R.* XLI. 375.
— Neubestimmung des Atomgewichts von Lanthan. *R.* XLII. 505.
— Outlines of Elektrochemistry. *R.* XL. 126.
— u. Caldwell, B. P., Beitrag zum Studium wässeriger Lösungen. IV. Jodide, Cyanide, Nitrate und Sulfate. *R.* XL. 112.
— u. J. M. Douglas, Dissociation gewisser Säuren, Basen und Salze bei verschiedenen Temperaturen. *R.* XLI. 374.
— u. F. H. Getman, Gefrierpunktserniedrigung des Wassers in konzentrierten Lösungen gewisser Elektrolyte und die Leitfähigkeit solcher Lösungen. *R.* XLII. 508.
— J. Barnes u. E. P. Hyde, Erniedrigung des Gefrierpunktes von wässerigem Wasserstoffdioxyd. *R.* XLI. 375.
Jordan, D. S., siehe Bone.
van Jorissen, van Ketel, Prinsen Geerlings, Reicher, Rutten, Vandervelde, Scheikundig Jaarboekje voor Nederland, Belgie en Nederl. Indie 1902. 3. Jaargang. *R.* XLI. 244.
Junghahn, A., u. E. Pinnow, siehe Th. Fischer.

Kahlbaum, G. W. A., M. Neuburger u. K. Sudhoff, Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften. *R.* XLI. 755.
Kahlenberg, L., Augenblicklich verlaufende chemische Reaktionen und die Theorie der elektrolytischen Dissociation. *R.* XLI. 499.
— Methode zur Bestimmung der Verdampfungswärme des Pyridins, Acetonitrils und Benzonitrils. II. Die Verd.-W. einer Anzahl organischer Verbindungen. *R.* XL. 116.
— Nitrile als Lösungsmittel für Mole-

kulargewichtsbestimmungen. *R.* XLI. 502.
Kahlenberg, L., Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nicht-wässerigen Lösungen ihrer Salze, II. *R.* XLI. 118.
— u. H. F. Mehl, Giftwirkung von Elektrolyten auf Fische. *R.* XL. 376.
Koch, A., u. Roy D. Hall, Theorie der elektrolytischen Dissociation im Lichte neuerlich festgestellter Thatsachen. *R.* XL. 377.
Kastle, J. H., Inaktivität der Lipase. *R.* XLII. 511.
— u. M. E. Clarke, Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch verschiedene Substanzen bei hohen Temperaturen. *R.* XLI. 373.
— u. A. S. Loevenhart, Bezüglich Lipase, des fettspaltenden Enzyms und der Umkehrbarkeit ihrer Wirkung. *R.* XLI. 115.
— u. J. V. Reed, Natur des Quecksilberjodids in Lösung. *R.* XLI. 378.
Kauffmann, H., Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. *R.* XLI. 234.
Kaufmann, P., siehe W. Müller.
Kayser, H., Bogenspektren der Elemente der Platingruppe. *R.* XLI. 117.
— Normallinien im Bogenspektrum des Eisens. *R.* XLI. 117.
Keesom, W. H., Beiträge zur Kenntnis der ψ-Fläche von van der Waals. *R.* XLII. 251.
King, A. S., Cyanbände. *R.* XLII. 709.
Kingmann, W. A., siehe J. F. Norris.
Klason, P., u. J. Köhler, Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die spezifische Drehung von Natriumbitartrat. *R.* XLI. 638.
Knietsch, R., Schwefelsäure und ihre Fabrikation nach dem Kontaktverfahren. *R.* XLI. 639.
Knipp, Ch. T., Dichte und die Oberflächenspannung flüssiger Luft. *R.* XLI. 381.
— Oberflächenspannung des Wassers oberhalb 100°. *R.* XL. 117.
— Automatischer Temperaturregulator. *R.* XL. 506.
Koch, A., siehe L. Kahlenberg.
Köhler, J., siehe P. Klason.
Kohlrausch, F., Wasser in einigen Beziehungen zur Luft. XLII. 193.
Kohlschütter, V., u. H. Rossi, Uranooxalsäure. *R.* XLI. 238.
Kohnstamm, Ph. A., Gestalt der empirischen Isothermen eines binären Gemisches. *R.* XLII. 250.
Kohr, D. A., siehe A. A. Noyes.
Koppel, J., Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse des Natriumkupfersulfats. XLII. 1.
Korn, A., Mechanische Theorie der Reibung in kontinuierlichen Massensystemen. *R.* XLI. 512.
— u. E. Strauss, siehe K. A. Hofmann.
Koster, J., u. S. J. Stork, Identität des gelben und des roten Quecksilberoxyds. *R.* XLII. 248.
Kreusler, H., Photoelektrischer Effekt in der Nähe des Funkenpotentiales und Anwendung des photoelektrischen Stromes zur Photometrie der ultravioletten Strahlen. *R.* XL. 751.
Krug, W. H. u. F. K. Cameron, System: Wasser, Phenol u. Salzsäure. *R.* XL. 373.
Kühling, O., Einwirkung von Kohlensäure und Alkalisalzen auf Metalloxyde und die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure. *R.* XLI. 638.
Kullgren, C., Studien über die Inversion. XLI. 407.
Kuenen, J. P., Bemerkungen zur Abhandlung des Herrn Caubet: „Über die Verflüssigung von Gasgemischen." XLI. 43.
Kunz, J., Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit von der Temperatur unter 0°. XLII. 591.
Kurlbaum, F., siehe O. Lummer.

Laar, J. J. van, Asymmetrie der Elektrokapillarkurven. XLI. 385.
Ladenburg, A., Methode zur Molekulargewichtsbestimmung des Ozons. *R.* XLI. 233.
— u. R. Quascy, Quantitative Bestimmung des Ozons. *R.* XLI. 236.
Laird, E. R, Absorptionsspektrum des Chlors. *R.* XLI. 117.
Lanner, A., Naturlehre. *R.* XLI. 127.
Larguier des Bancels, siehe V. Henri.
Lassar-Cohn, Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. 3. Aufl. *R.* XL. 120. *R.* XLI. 384.
Lebeau, P, Eisensilicid, $SiFe_2$, und dessen Vorkommen im käuflichen Ferrosilicium. *R.* XLII. 119.
Le Blanc, M., Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stroms. *R.* XLII. 384.
Le Chatelier, Ein Theorem von. XL. 505
Lecher, E., Entdeckung der elektrischen Wellen durch H. Hertz und die weitere Entwickelung dieses Gebietes. *R.* XLI. 252.
Lémeray, Beziehung zwischen dem Ausdehnungskoëffizienten und der Schmelztemperatur der einfachen Metalle. *R.* XLII. 126.

Lengfeld, F., Anwendungen der J. J. Thomsonschen Ergebnisse über die Struktur der Atome auf die Chemie. *R.* XLI. 498.
— Beweis der Formel $dT = 0{\cdot}02 \frac{T^2}{L}$. *R.* XLI. 383.
— u. J. H. Ransom, Einfluss elektrischer Wellen auf chemische Vorgänge. *R.* XLI. 382.
Levi, M. G., Basische Energie des Silberoxyds. *R.* XL. 755.
— Löslichkeit von Gasen in organischen Lösungsmitteln und Lösungen. *R.* XLI. 110.
Levys Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate. *R.* XLII. 384.
Lewis, P. Einfluss gewisser Verunreinigungen auf die Spektren mancher Gase. *R.* XLI. 117.
Ley, H., u. K. Schäfer, Dissociation von Schwermetallsalzen - Quecksilberstickstoffsalze. XLII. 690.
Liebknecht, O., u. A. P. Wills, Magnetische molekulare Susceptibilität von Salzen der Eisengruppe. *R.* XLI. 119.
Limpach, L., siehe Gordon.
Lincoln, A. T., Physikalische Reaktionen und das Massenwirkungsgesetz: *R.* XL. 372.
— Lösende Wirkung von Dämpfen. *R.* XL. 376.
Lindsay, Ch. T., Leitfähigkeit einiger Doppelsalze verglichen mit denen der Mischungen ihrer Komponenten. *R.* XL. 111.
Linebarger, C. E., Wärme, welche entwickelt wird, wenn Flüssigkeiten in Berührung mit Pulvern gebracht werden. *R.* XL. 378.
Lippmann, Ed. O. v., Inversion des Rohrzuckers. *R.* XLI. 636.
Liveing, S. D., u. Dewar, J., Spektrum der flüchtigen Gase der atmosphärischen Luft, welche bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs nicht kondensiert werden. *R.* XL 115.
— — Trennung der am wenigsten flüchtigen Gase der Atmosphäre und das Spektrum derselben. *R.* XL. 116.
Locke, J., Elektroaffinität als Grundlage für die Klassifikation der anorganischen Verbindungen. *R.* XLI. 377.
— Periodisches System, Löslichkeit der Alaune als Funktion zweier Veränderlichen. *R.* XLI. 371.
— Löslichkeit der Doppelsulfate von der Formel $M_2{}^I M^{II} (SO_4)_2 . 6\, H_2O$. *R.* XLII. 506.
— Periodisches System der Elemente und die Eigenschaften anorganischer Verb. II. Abstufungen in den Eigenschaften der Alaune. *R.* XL. 110.
Long, J. H., Optisches Drehungsvermögen gewisser Tartrate in Glycerin. *R.* XLI. 379.
Longinescu, G. G., Siedetemperaturen einiger flüssiger organischer Körper. *R.* XLII. 377.
Lorentz, H. A., Strahlungsgesetze von Boltzmann und Wien. *R.* XLII. 249.
— Theorie der Strahlung und das zweite Gesetz der Thermodynamik. *R.* XLII. 249.
Lorenz, H., Neuere Kühlmaschinen, ihre Konstruktion, Wirkungsweise und industrielle Verwertung. 3. Aufl. *R.* XL. 125.
— H. A., Sichtbare und unsichtbare Bewegungen. R. XLII. 254.
Louguinine, W., Verdampfungswärmen organischer Substanzen. *R.* XLII. 712.
Loevenhart, A. S., siehe J. H. Kastle.
Loew, O., Katalyse und chemische Energie. *R.* XL. 504.
Löwenherz, R., Zersetzung der organischen Halogenverbindungen in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam. XL. 399.
Lulofs, P. K., Geschwindigkeit der Substitution von Halogen durch Oxyalkyl in einigen organischen Nitrohalogenverbindungen. *R.* XLII. 246.
Lummer, O., u. J. Kurlbaum, Elektrisch geglühte „schwarze" Körper. *R.* XL. 640.
Lumsden, J. S., Gleichgewicht zwischen einem festen Stoffe und seiner gesättigten Lösung bei verschiedenen Temperaturen. *R.* XLII. 127.
— Löslichkeiten der Calciumsalze der Säuren der Essigsäurereihe. *R.* XLII. 241.
Lüpke, R., F. Rüdorffs Grundriss der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. *R.* XLI. 253.
Lyon, A. C., s. W. A. Noyes.

Mac Gregor, J. G., Anwendung der Dissociationstheorie auf die Elektrolyse von wässerigen Lösungen, welche zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten. *R.* XLI. 119.
— Herunterdrückung des Gefrierpunkts in wässerigen Lösungen von Elektrolyten. *R.* XLII. 508.
Mac Nutt, B., Elektromotorische Kraft der Polarisation in elektrolytischen Zellen bei sehr geringen Stromdichten. *R.* XLI. 119.

Madan, H. G., Kolloide Form des Piperins, mit besonderer Rücksicht auf dessen Refraktion und Dispersion. *R.* XL. 508.
Magie, W. F., Formel für die Erniedrigung der Gefriertemperatur von Lösungen. *R.* XL. 378.
— Spezifische Wärme von Lösungen, die keine Elektrolyte sind. II. *R.* XL. 118.
— Spezifische Wärme von Lösungen. Form des Pfaundlerschen Kalorimeters. *R.* XLII. 640.
Mahler, Physikalische Formelsammlung. *R.* XLI. 250.
Mameli, E., siehe G. Oddo.
Manchot, W., u. O. Wilhelms, Superoxyde des Eisens und die katalytische Wirkung der Eisensalze. *R.* XLI. 631.
Marc, R., siehe E. Baur.
Marchis, L., Leçons sur les moteurs à gaz et à pétrole. *R.* XL. 127.
Marckwald, W., Trennung der Amylalkohole des Fuselöles I. *R.* XLI. 233.
— u. A. Mc Kenzie, Trennung der Amylalkohole des Fuselöles II. *R.* XLI. 233.
— Fraktionierte Veresterung und Verseifung von Stereoisomeren *R.* XLI. 232.
Marcuse, A., u. R. Wolffenstein, Kenntnis des Wasserstoffperoxyds. *R.* XLI. 630.
Marshall, H., Vorschlag, betreffend den Gebrauch modifizierter Gleichheitszeichen in der chemischen Zeichensprache. XLI. 103.
Martin, C. J., u O. Masson, Einfluss des Rohrzuckers auf die Leitfähigkeit von Lösungen von Kaliumchlorid, Chlorwasserstoffsäure und Kalilauge mit dem Nachweis einer Salzbildung im letzten Fall *R.* XL. 509.
Mascelli, E., siehe Miolati.
Masson, O., siehe Martin, C. J.
Mather, W. T., Neuer Apparat zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeit von Ionen nebst einigen Resultaten für Silberionen. *R.* XLI. 374.
Mathews, J. A., siehe W. Campbell.
Matignon, C., Direkte Verbindung von Stickstoff mit den Metallen der seltenen Erden. *R.* XLII. 122.
— Direkte Verbindung von Wasserstoff mit den Metallen der seltenen Erden. *R.* XLII. 122.
— G., u. M. Delépine, Zusammensetzung des Thoriumhydrürs und Thoriumnitrids. *R.* XLII. 713.
Mazzotto, D., Spezifische Wärme der Legierungen. *R.* XLI. 113; *R.* XLII. 376.
Mc Bain, J. W., Oxydation von Ferrolösungen durch freien Sauerstoff. *R.* XLI. 382.
Mc Crae, siehe H. M. Dawson.
Mc Gay, L. W., Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Arsensäure. *R.* XLII. 510.
Mc Intosh, D., Anorganische Fermente. *R.* XLI. 501.
Mc Kenzie, A., siehe W. Marckwald.
Meerburg, P. A., Beitrag zur Kenntnis der Gleichgewichte in Systemen dreier Komponenten, wobei zwei flüssige Schichten auftreten können. XL. 641.
Mehl, H. F., siehe L. Kahlenberg.
Mellor, J. W., Bemerkung über Bunsens Eiskalorimeter. XL. 506.
— u. W. R. Anderson, Vereinigung von Wasserstoff mit Chlor. Der Drapersche Effekt. *R.* XLII. 243.
Merigold, B. S., siehe Th. W. Richards.
Meusser, A., Kobalt- und Nickeljodat. Studien über die Löslichkeit der Salze. VIII. *R.* XLI. 630.
Meyer, J., Bildung der Dithionsäure. *R.* XLI. 635.
— Lothar, Grundzüge der theoretischen Chemie. *R.* XLII. 384.
— V., u. P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie. II. Band. II. *R.* XLI. 254.
Meyerhoffer, W., Entdecker der „Knicke" in den Löslichkeitskurven. XLII. 501.
Miolati, A., u. Mascetti E., Beitrag zur Kenntnis einiger anorganischer Säuren. *R.* XL. 754.
Mittasch, A., Chemische Dynamik des Nickelkohlenoxyds. XL. 1.
Mixter, W. G., Bestimmung der Dissociations- und der Verbrennungswärme des Acetylens, Äthylens und Methans. *R.* XLI. 381.
Moissan, H., Existenz von Neodym- und Praseodymnitrid. *R.* XLII. 122.
— Samariumkarbid. *R.* XLII. 123.
— u. A. Stock, Darstellung und Eigenschaften zweier Borsiliciumverbindungen: SiB_3SiB_6. *R.* XLI. 503.
Moll, Apparat für scharfe Einstellung des Projektionsmikroskops. *R.* XLII. 250.
Montemartini, C., u. M. Egidi, Studien über die Säuren des Phosphors I. Hydratationsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure. *R.* XL 758.
Moore, B. E., Absorptionsspektrum des kolloidalen Ferrihydroxyds. *R.* XLI. 380.

Moore, B. E., Spektrophotometrische Untersuchung der Hydrolyse verdünnter Eisenchloridlösungen. *R.* XL. 111.
Morgan, J. L. R., The Elements of Physical Chemistry. *R.* XLI. 243.
Moritz, B., u. C. Schneider, Einwirkung organischer Säuren auf metallisches Antimon. XLI. 129.
Morley, E. W., Manometer zur Messung kleiner Drucke. *R.* XLII. 709.
Morse, H., Dissociation der Merkurihaloide. XLI. 709.
— H. N., u. J. C. W. Frazer, Herstellung von Zellen zur Messung hoher osmotischer Drucke. *R.* XLII. 508.
— u. D. W. Horn, Herstellung osmotischer Membranen durch Elektrolyse. *R.* XL. 505.
Moureu, Ch., Notions fondamentales de chimie organique. *R.* XLII. 512.
Mulder, E., Peroxysulfat und Peroxyacetat des Silbers. *R.* XLI 746.
Müller, E., Elektromotorische Kraft der Chlorknallgaskette. XL. 158.
— W., Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure in wässeriger Lösung. I. Der Reaktionsverlauf bei 50°. XLI. 483.
— siehe A. Naumann.
— u. P. Kaufmann, Löslichkeit von Ammoniumnitrat in Wasser zwischen 12 und 40°. XLII. 497.
Mylius, F., Tellursäure und Allotellursäure. Studien über die Löslichkeit der Salze. III. *R.* XLI. 509.

Natanson, L., Fortpflanzung einer kleinen Bewegung in einer Flüssigkeit mit innerer Reibung. XL. 581.
Naumann, A., u. W. Müller, Regelmässigkeiten beim Destillieren verdünnter wässeriger Phenollösungen. *R.* XLI. 232.
Nernst u. Borchers, Jahrbuch der Elektrochemie. *R.* XL. 126.
Neuberg, C., u. J. Wohlgemuth, Verhalten der drei Arabinosen im Tierkörper. *R.* XLI. 241.
Neuburger, M., u. K. Sudhoff, siehe G. W. A. Kahlbaum.
Neville, F. H., siehe C. T. Heycock.
Nichols, E. L., Temperatur der Acetylenflamme. *R.* XL. 117.
Norris, J. F., u. W. A. Kingman, Isomorphie der selen- und tellursauren Salze. *R.* XLI. 371.
North, E., siehe H. Fay.
Noyes, A. A., u. D. A. Kohr, Lösungsgleichgewicht zwischen Silberchlorid, Silberoxyd und Lösungen von Kaliumchlorid und Hydroxyd. XLII. 336.
Noyes, W. A., und A. C. Lyon, Reaktion zwischen Chlor und Ammoniak. *R.* XLI. 378.
— u. G. V. Sammet, Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wirkungen. XLI. 11.
— u. R. R. Warfel, Siedepunktskurve von Äthylalkohol und Wasser. *R.* XL. 372.

Ober, J. E., siehe W. R. Whitney.
Oechsner de Coninck, Studien über Urannitrat. *R.* XLII. 126.
Oddo, G., Ätherifikation mittels anorganischer Salze. *R.* XL. 759.
— Die beiden Jodmonochloride. *R.* XL. 756.
— Jodtrichlorid. *R.* XL. 756.
— Molekulargewichtsbestimmung flüchtiger Substanzen mit der ebullioskopischen Methode. Das Verhalten des Jods und einiger anorganischer Chloranhydride. *R.* XLI. 107.
— Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel. *R.* XL. 756.
— G., Schwefelsäureanhydrid und Dischwefelsäureanhydrid. *R.* XL. 757.
— u. E. Mameli, Beziehungen zwischen der Reaktion von Kolbe und dem kryoskopischen Verhalten der Phenole in Benzol und anderen indifferenten Lösungsmitteln. *R.* XLI. 109.
Oeuvres complètes de Marignac. *R.* XLII. 255.
Ogawa, M., siehe H. M. Dawson.
— siehe E. Divers.
Onnes, Kamerlingh, Darstellung der Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten durch Reihen. *R.* XLII. 250.
— Genaue Isothermen. *R.* XLII. 249.
— Beiträge zur Kenntnis der ψ-Fläche von van der Waals. I. XLI. 751.
— Dichtigkeitsverschiedenheiten infolge von Temperaturdifferenzen in der Nähe des kritischen Zustandes. *R.* XLII. 116.
— Versuche von De Heen bezüglich des kritischen Zustandes. *R.* XLII. 115.
— u. M. Boudin, Messen sehr tiefer Temperaturen. III. Der Spannungskoëffizient von reinem Wasserstoff zwischen 0 und 100°. *R.* XLI. 753.
— u. M. Reinganum, Kenntnis der ψ-Fläche von van der Waals. II. *R.* XLI. 751.
Osaka, Y., Gefrierpunkt verdünnter Lösungen von Gemengen. XLI. 560.
Ostwald, W., Elementi scientifici di chimica analytica. *R.* XL. 760.

Hosted by Google

Ostwald, W., Lehre von den Löslichkeitslinien. XLII. 503.
— Bericht der internationalen Atomgewichts-Kommission nebst Bemerkungen von W. O. XLII. 634.

Paillot, R., Elektromotorische Kraft des Magnetisierens. *R.* XLII. 125.
Palmer, A. de F., Dielektrizitätskonstante verdünnter elektrolytischer Lösungen. *R.* XLI. 501.
Parrozzani, A., siehe L. Francesconi.
Paschen, F., siehe C. Runge.
Pasea, Ch. M., Relatives Volum. *R.* XLII. 509.
Pasten, F., siehe C. Runge.
Paul, Th., Bedeutung der Ionentheorie für die physiologische Chemie. *R.* XLI. 252.
— Chemische Untersuchungsmethoden des Deutschen Arzneibuches. *R.* XLI. 250.
Pélabon, H., Einwirkung von Wasserstoff auf die Arsensulfide. *R.* XLII. 119.
— Einwirkung von Wasserstoff auf Wismutmonosulfür. *R.* XLII. 713.
Pellat, H., Cours de électricité électrostatique, lois d'Ohm, termo-électricité. *R.* XL. 256.
Pellini, G., Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs. *R.* XLI. 637.
Perkin, sen., W. H., Magnetische Drehung einiger polyhydrischer Alkohole, Hexosen und Saccharobiosen. *R.* XLI. 507.
— Magnetische Drehung von Ringverbindungen: Kampfer, Limonen, Karven, Pinen und einige ihrer Derivate. *R.* XLI. 508.
Perman, E. H., Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösungen. *R.* XL. 508.
Permann, E. P., Einfluss von Natriumsulfat auf den Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösung. *R.* XL. 508.
— Einfluss von Salzen und anderen Substanzen auf den Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösungen. *R.* XLII. 243.
Perrot, F. L., siehe Ph. A. Guye.
Pesci, L., u. A. Andres, Untersuchungen über Hautabsorption. — Untersuchungen über die Halbdurchlässigkeit der Haut des Frosches. *R.* XLI. 114.
Petterson, T. S., Einfluss der Lösungsmittel auf die Drehung der optischaktiven Verbindungen. II. Einfluss von Isobutylalkohol und von sekundären Oktylalkohol (Methylenylkarbinol) auf Weinsäureäthylester. *R.* XL. 510.
Pfeiffer, P., Existenz des Trichlorotriaquochroms. *R.* XLI. 632.
Pickardt, E. von, Molekulare Verminderung der Krystallisations-Geschwindigkeit durch Zusatz von Fremdstoffen. *R.* XLII. 17.
Pinnow, J., Photochemische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, ein Beitrag zur Kenntnis der Sensibilatorenwirkung. *R.* XLI. 632.
— E., u. A. Junghahn, siehe Th. Fischer.
Pissarjewsky, L., Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Kaliummetavanadat. XL. 368.
Planck, M., Osmotischer Druck einer Lösung von merklich variabler Dichte. XLII. 584.
— Thermodynamik und Dissociationstheorie binärer Elektrolyte. XLI. 212.
Platner, G., Mechanik der Atome. *R.* XL. 122.
Pochettino, A., Elektrische Leitfähigkeit der Stickstoffdioxyddämpfe. *R.* XLI. 114.
Poincaré, L., siehe Ch. Ed. Guillaume.
Pollok, J. H., Thermochemische Bezeichnungsweise. *R.* XLII. 710.
Ponsot, A., Gesetz der Moduln. Thermochemische Moduln. *R.* XLII. 121.
Prescott, A. B., u. E. C. Sullivan, First Book in Qualitative Chemistry for studies of water solution and Mass action. *R.* XLI. 384.
Preuner, G., Dissociationskonstante des Wassers und die elektromotorische Kraft der Knallgaskette. XLII. 50.
Price, Th. S., Reaktion zwischen Äthylalkohol u. Salzsäure. *R.* XL. 507.
Puccianti, L., Über die anomale Dispersion des Oxyhämoglobins. *R.* XLI. 113.
Purdie, T., u. Barbour, W., Einfluss von Lösungsmitteln auf das Drehungsvermögen von Dimethoxybernsteinsäureestern u. Weinsäureestern. *R.* XL. 512.
— u. J. C. Irvine, Optisch-aktive Dimethoxybernsteinsäure und ihre Derivate. *R.* XL. 511.

Quascy, R., siehe A. Ladenburg.

Raken, H., siehe E. Cohen.
Ramage, H., siehe W. N. Hartley.
Ramsay, W., Atmosphäre. *R.* XLII. 710.
Ramsey, R. R., Einfluss der Schwere u. des Druckes auf elektrolytische Erscheinungen. *R.* XLI. 121.
Ransom, J. H., siehe F. Lengfeld.
Raoult, F. M., Tonometrie. — Cryoscopie. *R.* XL. 384.
Rapp, R., siehe E. Buchner.
Rayleigh, Lord, Gasdruckgesetz zwischen 75 und 150 mm Quecksilber. XLI. 71.
— Wasserstoff in der Luft. *R.* XLII. 711.

Hosted by Google

Reed, C. J., Gaspolarisation in Bleiakkumulatoren. *R.* XLI. 118.
— Elektrochemische Wirkung. *R.* XLI. 123.
— J. V., siehe J. H. Kastle.
Reid, E., Hydrolyse von Säureamiden. *R.* XLI. 116.
Reinders, W., Phasenlehre und der Potentialsprung zwischen einer Elektrode, welche aus zwei Metallen besteht und einem Elektrolyt, der die Salze dieser Metalle enthält. XLII. 225.
Reinganum, M., siehe K. Onnes.
Rengade, E., siehe C. Chabrié.
Richards, J. W., Sekundäre Reaktionen bei der Elektrolyse. *R.* XLI. 122.
— Th. W., Atomgewicht des Calciums. *R.* XLII. 506.
— Internationale Atomgewichte. *R.* XL. 109.
— Atomgewichtstafel für 77 Elemente. *R.* XL. 209; *R.* XLII. 505.
— Bedeutung der Änderung der Atomvolume II. Wahrscheinliche Wärmequelle chemischer Verbindung und eine neue Atomhypothese. XL. 597.
— Bedeutung der Änderung des Atomvolums III. XLII. 129.
— Mögliche Bedeutung der Änderung des Atomvolums. XL. 169.
— Einheit der Atomgewichte. *R.* XL. 110.
— Schmelzpunkte von Kupfer, Silber u. Gold. XLII. 617.
— u. E. H. Archibald, Unters. über d. Wachstum von Krystallen mittels momentaner Photomikrographie. *R.* XL. 119.
— — Zersetzung von Quecksilberchlorür durch gelöste Chloride. Ein Beitrag zur Kenntnis konzentrierter Lösungen. XL. 385.
— u. F. R. Frapie, Löslichkeit des Manganosulfats. *R.* XL. 118.
— u. G. W. Heimrod, Genauigkeit des verbesserten Voltameters. XLI. 302.
— u. B. S. Merigold, Neue Untersuchung über das Atomgewicht des Urans. *R.* XLI. 380.
— u. W. N. Stull, Geschwindigkeit und Natur der Reaktion zwischen Brom und Oxalsäure. XLI. 544.
— — Gültigkeitsbereich und Unveränderlichkeit von Faradays Gesetz. XLII. 621.
Riesenfeld, E. H., Molekularzustand von Jodkalium in Phenol. XLI. 346.
— H., siehe R. Abegg.
Riiber, C. N., Modifikation des Landsbergerschen Apparates zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung. *R.* XLI. 236.
Rivière, Ch., Brechungsexponenten und die Dispersion des Broms. *R.* XLII. 120.
Robin, G., Oeuvres scientifiques. *R.* XL. 126.
Rogers, F. J., Apparat zur Demonstrierung des Boyleschen Gesetzes. *R.* XL. 114.
Rohland, P., Ursache der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen der Säuren auf hydrolytische Reaktionen. XLI. 739.
Rohmer, M., Scheidung des Arsens. *R.* XLI. 232.
Roloff, M., Theorie der elektrischen Dissociation. *R.* XLI. 640.
Roozeboom, B., Salzlösungen mit zweierlei Kochpunkt und damit zusammenhängende Erscheinungen. *R.* XLII. 251.
— Ein Theorem von. XL. 505.
— Verhalten von Gemischen von Quecksilberjodid und Silberjodid. *R.* XLI. 749.
Rose-Innes, J., u. Sydney Young, Vergleich der thermischen Eigenschaften des Isopentans mit denen des normalen Pentans. *R.* XLII. 711.
Rosenheim, A., u. E. Huldschinsky, Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt. *R.* XLI. 242.
— Methode zur quantitativen Trennung von Nickel und Zink. *R.* XLI. 638.
Rossi, H., siehe V. Kohlschütter.
Roth, W. A., Elektrisches Leitvermögen von Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen. XLII. 209.
Rothmund, V., u. N. T. W. Wilsmore, Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung. XL. 611.
Rowland, H. A., u. C. N., Harrison, Bogenspektren des Vanadins, Zirkons und Lanthans. *R.* XLI. 117.
Ruff, O., Existenz des Ammoniums. *R.* XLI. 633.
— Katalytische Reaktionen. *R.* XLI. 370.
— u. V. Stein, Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen, besonders von 3-Diazocarbazol und einige neue Carbazolderivate. *R.* XLI. 240.
Runge, C. I., Das rote Ende des roten Argonspektrums. II. Spektrum des Radiums. *R.* XLI. 117.
— u. E. Paschen, Strahlung des Quecksilbers im magnetischen Felde. *R.* XLI. 242.
— u. F. Pasten, I. Serienspektren des Sauerstoffs, Schwefels und Selens. II. Zusammengesetzte Triplets im Linienspektrum des Quecksilbers. *R.* XLI. 117.
Rutherford, E., u. F. Soddy, Radioakti-

vität der Thoriumverbindungen. Eine Untersuchung der radioaktiven Emanation. *R.* XLI. 507.
Rutherford, E., u. F. Soddy, Ursache und Natur der Radioaktivität. I. XLII. 81.
— — II. XLII. 174.
Rutten, G. M., Das System Bi_2O_3—N_2O_5—H_2O. *R.* XLI. 751.

Sabat, Br., Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten. XLI. 224.
Sabatier, P., u. J. B. Senderens, Einwirkung fein verteilter Metalle: Platin, Kobalt und Eisen auf Acetylen und Äthylen. *R.* XLII. 116.
— u. S. B. Senderens, Wirkung des reduzierten Nickels auf Acetylen. *R.* XLI. 406
Sackur, O., Elektrisches Leitvermögen und die innere Reibung von Lösungen des Caseïns. XLI. 672.
Salkowski, H., Neues Hydrat des neutralen Natriumchromats. *R.* XLI. 241.
Salvadori, R., Vorlesungsversuche über den Grundsatz der Erhaltung des Stoffes. *R.* XL. 760.
Sammet, G. V., siehe A. A. Noyes.
Sand, H. J. S., Konzentration an den Elektroden in einer Lösung mit besonderer Berücksichtigung der Wasserstoffentwickelung durch die Elektrolyse eines Gemisches von Kupfersulfat und Schwefelsäure. *R.* XLII. 123.
Saunders, A. P., Allotrope Formen des Selens. *R.* XL. 374.
— Reaktion zwischen Chloroform und Kaliumhydroxyd. *R.* XL. 114.
Saurel, P., I. Gleichgewicht chemischer Systeme. II. Über ein Theorem von van der Waals. III. Fundamentale Gleichung des multiplen Punktes. IV. Über eine Eigenschaft des Druckvolumdiagramms. V. Über die Clapeyronsche Gleichung. VI. Über ein Theorem von Le Chatelier. VII. Über ein Theorem von Roozeboom. VIII. Über eine Verallgemeinerung der Clapeyronschen Gleichung. *R.* XL. 505.
Schaefer, K., siehe H. Ley.
Schalkwijk, J. C., Genaue Isothermen. Messungen und Berechnungen betreffs der für das Volum des Quecksilbermeniskus bei Standardgasmanometern anzubringenden Korrektion. *R.* XLII. 114.
— Genaue Isothermen. *R.* XLII. 250.
Scheffer, W., Das Mikroskop, seine Optik, Geschichte und Anwendung. *R.* XLI. 249.
Scherpenzeel, L. van, Einwirkung von reiner Salpetersäure auf die drei Toluylsäuren und einige ihrer Derivate. *R.* XLVI. 751.
Schick, K., Löslichkelt des roten und gelben Quecksilberoxyds und seine Dissociation. XLII. 155.
Schilow, N., Koppelung chemischer Vorgänge. XLII. 641.
Schlösing, Th., Löslichkeit des Tricalciumphosphats in Bodenwässern bei Gegenwart von Kohlensäure. *R.* XLI. 504.
— Verhalten der Phosphorsäure in Gegenwart gesättigter Lösungen von Calciumbikarbonat. *R.* XLII. 116.
Schlundt, H., Dielektrizitätskonstanten der Nitrile. *R.* XLI. 118.
— Dielektrizitätskonstanten reiner Lösungsmittel. *R.* XLI. 500.
Schneider, C., siehe B. Moritz.
Schreinemakers, F. A. H., Dampfdrucke im System: Wasser, Aceton und Phenol. II. XL. 440.
— — III. XLI. 331.
— Einiges über Gleichgewichte in ternären Gemengen. *R.* XLII. 115.
Schroeder van der Kolk, J. L. C., Härte in Verbindung mit Spaltbarkeit bei Mineralien. *R.* XLII. 115.
Schumann, V., Zweites Spektrum des Wasserstoffs jenseits der Wellenlänge 185 $\mu\mu$. *R.* XLI. 117.
Schwanert, H., Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten. *R.* XLII. 254.
Schweinberger, A., Reaktionsgeschwindigkeit in organischen Lösungsmitteln. Die Spaltung der Chlor- und Bromessigsäure durch verschiedene Basen in Lösungen verschiedener Alkohole. *R.* XL. 758.
Seidell, A., Löslichkeit von Mischungen von Natriumsulfat und Natriumchlorid. *R.* XLI. 375.
— siehe F. K. Cameron.
Sella, A., Versuche über induzierte Radioaktivität. *R.* XLI. 112.
Senderens, B. S., siehe P. Sabatier.
Shepard, W. K., Eine neue Lösung für das Kupfervoltameter. *R.* XLI. 121.
Siertsema, L. H., Dispersion der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in negativ drehenden Salzlösungen. *R.* XLII. 375.
— Messungen der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in verflüssigten Gasen bei Atmosphärendruck I. *R.* XLI. 751.
Silber, P., siehe G. Ciamician.
Skilling, Wm. J., Bemerkung über das Dissociationsvermögen des Schwefelwasserstoffs. *R.* XLI. 372.

Skirrow, F. W., Löslichkeit von Kohlenoxyd in binären organischen Gemischen. XLI. 139.
Slaboszewicz, J., Oxydation von Alkohol und Aldehyd. XLII. 343.
Smits, A., Bemerkungen über die bei der Bestimmung der Dampfdruckverminderung und Gefrierdepression von nicht sehr verdünnten Lösungen erhaltenen Resultate. *R.* XLII. 115.
— Bestimmung der Dampfdruckverminderung von *NaCl*-Lösungen bei höheren Temperaturen. *R.* XLII. 115.
— Methode für die genaue Bestimmung der Siedepunktserhöhung. *R.* XLI. 750.
— Seifenlösungen. *R.* XLI. 752.
— Untersuchungen mit dem Mikromanometer. *R.* XLII. 250.
— Verlauf des Faktors *i* als Funktion der Konzentration. *R.* XLII. 115.
— and E. Hall, The Teaching of Chemistry and Physics. *R.* XLII. 255.
— u. W. B. Holmes, Amorpher Schwefel. Der Einfluss des amorphen Schwefels auf den Gefrierpunkt des flüssigen Schwefels. XLII. 469.
— u. L. K. Wolff, Zurückdrängen der Ionisation von $NaOH$-, Na_2CO_3- und $NaHCO_3$-Lösungen durch Zufügen von $NaCl$. *R.* XLII. 250.
— E. F., siehe Friend.
Snyder, C. P., Wellenlängensystem für Rhodium. XLII. 709.
Soddy, F., siehe E. Rutherford.
Sodeau, W. H., Zersetzung von Chloraten. IV. Die vermeintliche mechanische Erleichterung der Zersetzung des Kaliumchlorats. *R.* XL. 511.
Solvay, E., Energetik der Organismen unter dem Gesichtspunkte der Definition, Entstehung und Entwickelung des lebenden Wesens. — Katalyse u. angepasste Kurzschlüsse. *R.* XLII. 377.
Speyers, C. L., Molekulargewichte einiger Kohlenstoffverbindungen in konzentrierten Lösungen in kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln. *R.* XLI. 381.
Sprankling, H. G., siehe W. A. Bone.
Spring, W., Dichte des Cuprojodids. *R.* XLII. 245.
— Durchleuchtung einiger Glassorten. *R.* XLI. 748.
Ssobolewa, V., Extrapolation des Schmelzpunktes für den chemisch-homogenen Stoff aus Messungen an der Isobare der Volume in der Nähe des Schmelzpunktes XLII. 75.
Stackelberg, E. v., Methoden zur Bestimmung der Lösungswärme beim Sättigungspunkt XLI. 96.
Stadt, E. van de, Bernsteinsäure und Phtalsäureanhydrid in ihrem Verhalten gegenüber Wasser XLI. 353.
Stafford, O. H., siehe E. C. Franklin.
Steele, B. D., Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässerigen Lösungen u. die Existenz komplexer Ionen XL. 689.
— Methode zur Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässeriger Lösung. *R.* XL. 509.
— u. R. D. Dennison, Überführungszahl in sehr verdünnten Lösungen. *R.* XL. 751.
Steger, A., siehe C. A. L. de Bruyn.
Stein, V., siehe O. Ruff.
Steiner, O., Diphenyltellurid und das Atomgewicht des Tellurs. *R.* XLI. 233.
Stewart, Oskar M., Becquerelstrahlen, ein Résumée. *R.* XL. 379.
Stieglitz, J., Positive und negative Halogenionen. *R.* XLI. 378.
Stock, A., u. W. Doht, Reindarstellung des Antimonwasserstoffs. *R.* XLI. 509.
— siehe H. Moissan.
Stöckhardt, E., Lehrbuch der Elektrotechnik. *R.* XLI. 252.
Stork, S. J., siehe J. Koster.
Stortenbeker, W., Thallosulfate. *R.* XLII. 375.
Strauss, Ed., siehe K. A. Hofmann.
— u. A. Korn, siehe K. A. Hofmann.
Stull, W. N., siehe Th. W. Richards.
Sudhoff, K., u. M. Neuburger, siehe G. W. A. Kahlbaum.
Sullivan, E. C., siehe A. B. Prescott.

Tanatar, S., Katalyse des Hydrazins XLI. 37.
— Katalyse des Hydroxylamins und Hydrazins XL. 475.
— Umwandlung des Trimethylens in Propylen XLI. 735.
Tarible, Verbindung von Borbromid mit den Phosphorchloriden. *R.* XLII. 713.
Tarugi, N. u. G. Checchi, Schwierigkeiten bei Anwendung des periodischen Gesetzes von Mendelejeff. *R.* XLI. 107.
Taylor, Ernest A., Dampfdruckbeziehungen in Gemischen von zwei Flüssigkeiten. I, II u. III. *R.* XL. 375.
Ter Horst, A., siehe M. van Breukeleveen.
Thomas, V., Thalliumchlorobromide. *R.* XLII. 123, 713.
Thompson, S. P., Mehrphasige elektrische Ströme u. Wechselstrommotoren. 2. Aufl. *R.* XLI. 512.
Touren, Ch., Löslichkeit eines Salzgemenges mit einem gemeinsamen Ion. *R.* XLII. 116.

Hosted by Google

Trevor, J. E., Darstellung der Entropielehre. *R.* XL. 374.
— Entropie und Wärmekapazität. *R.* XL. 374.
— Nomenklatur der Varianz. *R.* XLII. 509.
— Notiz über die fundamentalen Gleichungen der multiplen Punkte. *R.* XL. 505.
Trippel, H., Einführung in die physikalische Anatomie. *R.* XLI. 256.
Trowbridge, J., Spektra des Wasserdampfes und die Existenz dunkler Linien in demselben. *R.* XLII. 709.
— Spektra des Wasserstoffs und einiger seiner Verbindungen. *R.* XLI. 381.
Tschugaeff, L., Triboluminescenz. *R.* XLI. 241.
Tsuruta, K., Thermodynamische Notizen: Revision einiger sich auf Benzol beziehender thermischer Daten. *R.* XL. 117.

Villinger, V., siehe A. Baeyer.
Visser, E. O. de, Versuch einer Theorie der Phosphorescenz von langer Dauer, speziell der der Erdalkalisulfide. R. XLII. 248.
Voegelen, E., siehe A. Hantzsch.

van der Waals, Eigenschaften der Druckkurven für koëxistierende Phasen von Gemischen. *R.* XLI. 751.
— Ein Theorem von. XL. 505.
— Zustandsgleichung und die Theorie der cyklischen Bewegung. *R.* XLII. 249.
— J. D. jr., Zusammenhang zwischen Strahlung und Molekularattraktion. *R.* XLI. 750.
Walden, P., Basische Eigenschaften des Sauerstoffs. *R.* XLI. 638.
— u. M. Centnerszwer, Verbindungen des Schwefeldioxyds mit Salzen. XLII. 432.
Walker, J., Elementary Inorganic Chemistry. *R.* XLI. 250.
— Gleichgewicht zwischen Harnstoff und Ammoniumcyanat. XLII. 207.
— Introduktion to Physical Chemistry. 2 ed. *R.* XL. 127.
Warfel, R. R., siehe W. A. Noyes.
Watson, F. R., I. Oberflächenspannung an der Berührungsfläche zweier Flüssigkeiten. II. Viskosität von Flüssigkeiten. *R.* XLII. 640.
Weber, H., Partielle Differentialgleichungen der mathematischen Physik. *R.* XLI. 253.
Wegscheider, R., Verseifung von Karbon- und Sulfonsäureestern. XLI. 52.
Wegscheider, R., Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. XLI. 62.
Weinmayr, J., siehe G. Bredig.
Weinschenk, E., Anleitung zum Gebrauche des Polarisationsmikroskops. *R.* XL. 256.
Weinstein, B., Thermodynamik und Kinetik der Körper. *R.* XL. 382.
Wells, H. L., Verallgemeinerungen über Doppelhalogensalze. *R.* XLI. 372.
Werner, A., Stereoisomere Kobaltverbindungen. *R.* XLI. 240.
— u. Al. Gubser, Hydrate des Chromchlorids *R.* XLI. 239.
Wheeler, R. V., siehe W. A. Bone.
Whitney, W. R., u. J. E. Ober, Ausfällung von Kolloiden durch Elektrolyte. *R.* XLI. 379.
Wiedeburg, O., Zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik *R.* XL. 750.
Wilcox, G. M., Optisches Drehungsvermögen des in Pyridin gelösten Rohrzuckers. *R.* XLI. 382.
Wildermann, M., Chemische Dynamik und über das chemische Gleichgewicht unter dem Einflusse von Licht. XLI. 87.
— Chemische Dynamik und Statik unter dem Einfluss des Lichtes. XLII. 257.
— Zusammenhang zwischen Gefrierpunkten, Siedepunkten und Löslichkeit. XLII. 481.
Wilhelms, O., siehe W. Manchot.
Williams, N. H, Verifizierung des Boyleschen Gesetzes. *R.* XL. 114.
— P., siehe H. M. Dawson.
Wills, A. P., siehe O. Liebknecht.
Wilsing, J., Einfluss des Druckes auf die Wellenlängen der Linien des Wasserstoffspektrums. *R.* XLI. 117.
Wilsmore, N. T. W., siehe V. Rothmund.
Wind, C. H., Unregelmässigkeiten des Kadmiumnormalelementes. *R.* XLII. 249.
Winkelmann, A., Diffusion von Wasserstoff durch Palladium. *R.* XL. 639.
Winkler, Cl., Lehrbuch der technischen Gasanalyse. *R.* XL. 384.
— L. C., Löslichkeit der Gase in Wasser. *R.* XLI. 237.
Winther, Chr., Rotationsdispersion der spontan aktiven Körper. XLI. 161.
Wohlgemuth, J., siehe C. Neuberg.
Wolf, C. G. L., Schmelzpunkt des Chloralhydrats. *R.* XL. 376. — Schmelzpunkt des Formylphenylessigesters. *R.* XL. 372.
— E., Beitrag zur Kenntnis der Leitfähigkeiten gemischter Lösungen von Elektrolyten. XL. 222.

Wolff, L. K., siehe A. Smits.
Wolffenstein, R., u. F. Groll, Jodwasserstoffsaures Hydroxylamin. *R.* XLI. 511.
— siehe W. Hohenemser.
— siehe A. Marcuse.
Wolfrum, A., Chemisches Praktikum. Analytische Übungen. *R.* XLI. 753.

Young, S., Dampfdrucke und Siedepunkte gemischter Flüssigkeiten. *R.* XLII. 712.
— S. W., Elektrisch geheizter und kontrollierter Thermostat. *R.* XL. 505.
— Hemmung chemischer Reaktionen. *R.* XLII. 511.
— Studien über die Lösungen von Zinnsalzen. I. Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Zinnchlorür und Salzsäure. II. Oxydation von Zinnchlorürlösungen durch freien Sauerstoff. III. Verlauf und Kinetik der Reaktion zwischen Zinnchlorür und Sauerstoff. *R.* XL. 113.
Young, S. W., u. E. C. Fortey, Dampfdrucke u. spezifische Volume von isobuttersaurem Isoprophylester. *R.* XLII. 712.
— — Fraktionierte Destillation als quantitative analytische Methode. *R.* XLII. 712.
— siehe J. Rose-Innes.

Zawidzki, J. v., Saponinschaum. XLII. 612.
Zeeman, P., Beobachtungen über das Auflösungsvermögen eines Echelonspektroskops. *R.* XLII. 250.
Zengelis, C., Volumetrische Bestimmung des Eisens und des Zinns mittels Zinnchlorür. *R.* XLI. 242.
— Theorie der Katalyse. *R.* XLI. 232.
Zoja, L., Einfluss der Salzbäder auf das Gewicht des Körpers. *R.* XLI. 115.

Hosted by Google

Sach-Register zu Band XL, XLI und XLII.

A travers la matière et l'énergie XL. 379.
Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit von der Temperatur unter 0° XLII. 591.
Abschreckung von Kupfer-Zinnlegierungen XLII. 712.
Absoluter Nullpunkt des hundertteiligen Thermometers XLII. 626.
Absorption von Wasserdampf durch Kolloide XL. 119.
Absorptionsspektren der Metallnitrate XLII. 245.
Absorptionsspektrum des Chlors XLI. 117.
— des kolloidalen Ferrihydroxyds XLI. 380.
Abstufungen in den Eigenschaften der Alaune XL. 110.
Acetale einwertiger Alkohole XLII. 121.
— mehrwertiger Alkohole XLII. 121.
Aceton, Phenol u. Wasser, Dampfdrucke im System XLI. 331.
— Wasser u. Phenol II, Dampfdrucke im System XL. 440.
Acetonitril, Verdampfungswärme. XL. 116.
Acetylen, saure Natur dess. XL. 535.
— Wirkung des reduzierten Nickels auf dass. XLI. 506.
— und Äthylen, Einwirkung fein verteilter Metalle: Platin, Kobalt und Eisen auf dies. XLII. 116.
— Äthylen und Methan, Bestimmung der Dissociations- und der Verbrennungswärme ders. XLI. 381.
Acetylenflamme, Temperatur ders. XL. 117.
Aktivierung des Sauerstoffs: Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe XLI. 634.
Aktivitätsgrade, verschiedene, der X-Strahlen XLII. 511.
Alaune, Abstufungen in den Eigenschaften ders. XL. 110.
— als Funktion zweier Veränderlichen, Löslichkeit ders. XLI. 371.
Albit und Orthoklas, Bildungsverhältnisse ders. XLII. 567.
Aldehyd und Alkohol, Oxydation ders. XLII. 343.
Aldehyde, Reduktionspotential ders. XLI. 636.
Alkalisalze, Einfluss ders. auf das Absorptionsvermögen von Wasser für Ammoniak XL. 510.
Alkohol und Aldehyd, Oxydation ders. XLII. 343.
Alkohole, Hexosen und Saccharobiosen, magnetische Drehung einiger polyhydrischer XLI. 507.
Alkoholische Gärung ohne Hefezellen XLI. 238.
Alkyltrikarballylsäuren, Synthese ders. XLI. 506.
Alloteilursäure und Tellursäure XLI. 509.
Allotrope Formen des Selens XL. 374.
Aluminium als Elektrode, Verhalten dess. XLI. 113.
— einige krystallisierte metallische Verbindungen dess. XLI. 633.
Aluminiumlegierungen XLI. 377.
Amalgame von Natrium und Kalium XLI. 505.
Amalgampotentiale und Einatomigkeit in Quecksilber gelöster Metalle XLI. 399.
Amide der Oxybenzoësäuren, Einwirkung von Kaliumhypobromit auf dies. XLI. 745.
— saure und basische in flüssigem Ammoniak, Reaktionen zwischen dens. XLII. 511.
Amine des Benzols, Beziehung zwischen physikalischen Konstanten u. Konstitution ders. XL. 638.
Ammoniak, synthetische Bildung dess. XLI. 510.
— Lösungsvermögen von Salzlösungen für dass. XL. 84.
— Synthese dess. durch Elekrizität XLII. 376.
— Wirkung dess. auf Metalle bei hohen Temperaturen XL. 639.

Hosted by Google

Ammoniak und Chlor. Reaktion zwischen dens. XLI. 378.
Ammoniakalische Kobaltarseniate XLII. 121.
— Nickelarseniate XLII. 121.
Ammoniaklösungen, Dampfdruck wässeriger XL. 508.
— Einfluss von Salzen und anderen Substanzen auf den Dampfdruck wässeriger XLII. 243.
Ammonium, Existenz dess. XLI. 633.
Ammoniumcyanat und Harnstoff, Gleichgewicht zwischen dens. XLII. 207.
Ammoniumnitrat, Löslichkeit dess. in Wasser zwischen 12 und 40°. XLII. 497.
Ammoniumnitrit, Zersetzung dess. XLI. 681.
Ammoniumparamolybdat, Einwirkung dess. auf die spezifische Drehung von Natriumbitartrat XLI. 638.
Ammonium- und andere Imidosulfite XLII. 711.
Amylalkohole des Fuselöles, Trennung ders. I. II. XLI. 233.
Analyse, synthetische, fester Phasen XLII. 509.
Analytische Chemie und die Phasenregelklassifikation XLII. 509.
— Übungen XLI. 753.
Änderung des Atomvolums, Bedeutung ders. III. XLII. 129.
— der chemischen Eigenschaften einiger Elemente durch Beimengung von Spuren fremder Stoffe XLII. 121.
Änderungen, dauernde, von Metalldrähten und die Variation des elektrischen Widerstandes derselben XLII. 125.
Anfänglicher Verlauf chemischer Umsetzung. Verbindung von Silber mit Sauerstoff XLII. 124.
Angewandte Elektrochemie, Monographien über dies. I. Bd. XLI. 254.
Anleitung zur Darstellung organisch-chemischer Präparate. 4. Aufl. XLII. 384.
— zum Gebrauche des Polarisationsmikroskops XL. 256.
Anorganische Fermente XLI. 501.
Antimon, Atomgewichte dess. XL. 110.
— Einwirkung organischer Säuren auf metallisches XLI. 129.
— und Tellur, Legierungen ders. XLI. 376.
Antimonwasserstoff, Reindarstellung dess. XLI. 509.
Antiseptische Funktion des *H*-Ions verdünnter Säuren XL. 513.
Anwendung des photoelektrischen Stromes zur Photometrie der ultravioletten Strahlen XL. 751.
Anwendungen der J. J. Thomsonschen Ergebnisse über die Struktur der Atome auf die Chemie XLI. 498.
Apparat zur Bestimmung des Ausdehnungskoëffizienten der Luft unter konstantem Druck XL. 114.
— — — der relativen Geschwindigkeit von Ionen nebst einigen Resultaten für Silberionen XLI. 374.
— für scharfe Einstellung des Projektionsmikroskops XLII. 250.
— zur Messung der Dielektrizitätskonstante mit Hilfe elektrischer Drahtwellen, Verbesserung dess. XL. 635.
— — Veranschaulichung des Boyleschen Gesetzes XL. 114.
Apparate, Mitteilung über modifizierte Formen physikalisch-chemischer XL. 506.
Äquivalenztabellen, chemische XLI. 640.
Arabinosen im Tierkörper, Verhalten der drei XLI. 241.
Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien. 3. Aufl. XL. 120. XLI. 384.
Argonspektrum, über das rote Ende des roten XLI. 117.
Arsen, Atomgewicht XLII. 506. — Scheidung XLI. 232.
Arsenbestimmung, Methode ders. XLII. 122.
Arsensulfide, Einwirkung von Wasserstoff auf dies. XLII. 119.
Arzneibuch, chemische Untersuchungsmethoden des Deutschen XLI. 250.
Asymmetrie der Elektrokapillarkurve XLI. 385.
Äther, Einfluss des Wassers auf die Bildungsgeschwindigkeit der gewöhnlichen XLI. 744.
Ätherifikation mittels anorganischer Salze XL. 759.
Äthylalkohol, Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf dens. XLII. 545.
— Reaktion mit Salzsäure XL. 507.
— und Wasser, Siedepunktskurve für Mischungen XL. 372.
Äthylen und Acetylen, Einwirkung fein verteilter Metalle: Platin, Kobalt und Eisen auf dies. XLII. 116.
— Methan und Acetylen, Bestimmung der Dissociations- und der Verbrennungswärme ders. XLI. 381.
Äthyl- und Methylester der Dipyromucylweinsäure XL. 509.
Atmosphäre XLII. 710.
Atome, Anwendungen der J. J. Thomsonschen Ergebnisse über die Struktur ders. auf die Chemie XLI. 498.

Hosted by Google

Atomgewicht des Antimons XL. 110.
— von Arsen XLII. 506.
— des radiumhaltigen Baryums XLII. 118.
— — Calciums XLII. 506.
— von Lanthan, Neubestimmung dess. XLII. 505.
— des Tellurs, Untersuchungen über dass. XLI. 637.
— — Urans, eine neue Untersuchung über dass. XLI. 380.
— des Tellurs und das Diphenyltellurid XLI. 233.
Atomgewichte, Berechnung ders. XLII. 505.
— Bestimmungen des Jahres 1900 XL. 109. — 1901 XLI. 379.
— Einheit ders. XL. 110.
— internationale XL .109.
Atomgewichtskommission, achter Jahresbericht ders. XL. 109, —, neunter Jahresbericht ders. XLI. 379.
— internationale, Bericht ders. nebst Bemerkungen XLII. 634.
Atomgewichtstafel für 77 Elemente XL. 109. XLII. 505.
Atomhypothese, eine neue XL. 597.
Atomvolum, mögliche Bedeutung der Änderung dess. XL. 169, 597. XLII. 129.
Auflösungsvermögen eines Echelonspektroskops, Beobachtungen über dass. XLII. 250.
Augenblicklich verlaufende chemische Reaktionen und die Theorie der elektrolytischen Dissociation XLI. 499.
Ausdehnung einiger Metalle bei höheren Temperaturen XL. 114.
Ausdehnungskoëffizient der Luft, Bestimmung dess. XL. 114.
— und Schmelztemperatur der einfachen Metalle, Beziehung zwischen dens. XLII. 126.
Ausfällung von Kolloiden durch Elektrolyte XLI. 379.
Automatischer Temperaturregulator XL. 506.
Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe XLI. 634.

Baryumoxalate XLI. 635.
Basische Eigenschaften des Sauerstoffs XLI. 633, 638.
— Energie des Silberoxyds in wässeriger Lösung XL. 755.
Becquerelstrahlen XL. 379.
Bedeutung, mögliche, der Änderung des Atomvolums XL. 169.
— der Änderung der Atomvolume II. Die wahrscheinliche Wärmequelle chemischer Verbindung und eine neue Atomhypothese XL. 597.
Bedingungen der chemischen Wirksamkeit stiller elektrischer Entladungen XLII. 122.
Beitrag zur Kenntnis konzentrierter Lösungen XL. 385.
— — — der Leitfähigkeiten gemischter Lösungen von Elektrolyten XL. 222.
— — — einiger anorganischer Säuren XL. 754.
— zum Studium der verdünnten Gase XLII. 125.
Beiträge zur Bestimmung von Molekulargrössen V. XL. 129.
— — Kenntnis der ψ-Fläche von van der Waals V. XLII. 251.
— — Theorie der direkten Bestimmungsmethode von Ionenbeweglichkeiten XL. 737.
Bemerkung über die Amalgampotentiale und über die Einatomigkeit in Quecksilber gelöster Metalle XLI. 399.
— zu der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung für latente Wärme XLII. 369.
— über das Gesetz der geraden Mittellinie XLI. 741.
Bemerkungen zur Abhandlung des Herrn Caubet: „Über die Verflüssigung von Gasgemischen“ XLI. 43.
— über die bei der Bestimmung der Dampfdruckverminderung und Gefrierdepression von nicht sehr verdünnten Lösungen erhaltenen Resultate XLII. 115.
Benzol, Ringsystem dess. XLI. 234.
— thermische Daten, Revision XL. 114.
Benzolsubstitutionsprodukte, gleichzeitige Bildung isomerer III. XLI. 747. IV. XLI. 749.
Benzonitril, Verdampfungswärme. XL. 116.
Berechnung der Atomgewichte XLII. 505.
Berechnungen und Messungen betreffs der für das Volum des Quecksilbermeniskus bei Standardgasmanometern anzubringenden Korrektion XLII. 114.
Bericht der internationalen Atomgewichts-Kommission nebst Bemerkungen XLII. 634.
Bernsteinsäure- und Phtalsäureanhydrid in ihrem Verhalten gegenüber Wasser XLI. 353.
Bestimmung der Dampfdruckverminderung von NaCl-Lösungen bei höheren Temperaturen XLII. 115.
— — Dissociations- und der Verbrennungswärme des Acetylens, Äthylens und Methans XLI. 381.
Bestimmungen, experimentelle, der fiktiven Lösungswärme I XLII. 248.

Hosted by Google

Bestimmungen von Ionenbeweglichkeiten, Beiträge zur Theorie der direkten XL. 737.
— — Molekulargrössen, Beiträge zu ders. V. XL. 129.
— quantitative, des Ozons XLI. 236.
— von Umwandlungstemperaturen XL, 373.
Beweis der Formel $dT = 0{\cdot}02 \frac{T^2}{L}$ XLI. 383.
Beziehung zwischen dem Ausdehnungskoëffizienten und der Schmelztemperatur der einfachen Metalle XLII. 126.
— — der Dichte und dem Brechungsindex der Luft XLI. 380.
— — negativem Druck und osmotischem Druck XLII. 353.
Beziehungen zwischen thermischen und dynamischen Koëffizienten XL. 505.
— — physikalischen Konstanten und Konstitution bei den Aminen des Benzols XL. 638.
— — Löslichkeit und Lösungswärme XLI. 109.
Bi_2O_3-N_2O_5-H_2O, System von, XLI. 751.
Bildung der Dithionsäure XLI. 635.
— von Mischkrystallen von Thalliumnitrat und Thalliumjodid XLI. 750.
— — Ozon durch elektrische Entladungen XLII. 376.
Bildungsgeschwindigkeit der gewöhnlichen Äther, Einfluss des Wassers auf dies. XLI. 744.
Bildungsverhältnisse von Orthoklas und Albit XLII. 567.
Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse des Natriumkupfersulfats XLII. 1.
Bildungswärme und Konstitution des Eisennitrids XL. 507.
Blaues Molybdänoxyd XLII. 118.
Blei, radioaktives XLI. 235, 634.
— und Tellur, Legierungen ders. XLI. 376.
Bleiakkumulatoren, Gaspolarisation in dens. XLI. 118.
Bleiamalgame, über die Natur ders. XLI. 116.
Blutkörperchen, rote, Durchlässigkeit ders. für NO_3'- und SO_4''-Ionen XLII. 113.
Bogenspektrum des Eisens, Normallinien in dems. XLI. 117.
— — Vanadins XLI. 117.
Bogenspektren der Elemente der Platingruppe XLI. 117.
— des Vanadins, Zirkons und Lanthans XLI. 117.
Borbromid, Verbindung dess. mit den Phosphorchloriden XLII. 713.
Borsiliciumverbindungen: SiB_3 und SiB_6, Darstellung und Eigenschaften zweier XLI. 503.
Boylesches Gesetz, Apparat zur Veranschaulichung dess. XL. 114.
— — Verifizierung dess. XL. 114.
Brechungsexponent und Dispersion des Broms XLII. 120.
Brechungsindex und Dichte der Luft, Beziehung zwischen dens. XLI. 380.
Brom, Geschwindigkeit der Einwirkung dess. auf Äthylalkohol XLII. 545.
— Brechungsexponent und Dispersion dess. XLII. 120.
— mit Trimethylen, Einfluss der Bromwasserstoffsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit dess. XLII. 117.
— und Oxalsäure, Geschwindigkeit und Natur der Reaktion zwischen dens. XLI. 544.
Bromamide, Geschwindigkeit der intramolekularen Wanderung ders. unter dem Einflusse von Alkali XLI. 748.
Brombernsteinsäure in wässeriger Lösung, Zersetzungsgeschwindigkeit ders. I. Der Reaktionsverlauf bei 50° XLI. 483.
Brom- und Jodlithium und Chlorammonium. Temperatur der maximalen Dichte wässeriger Lösungen ders. XLI. 504.
Bromessigsäure, Spaltung durch verschiedene Basen in Lösungen verschiedener Alkohole XL. 758.
Bunsens Eiskalorimeter, Bemerkung über dens. XL. 506.

Calcium, Atomgewicht dess. XLII. 506.
— Verbindungsgewicht dess. II. XL. 746.
Calciumkarbonat, Löslichkeit dess. in wässerigen Lösungen gewisser Elektrolyte im Gleichgewicht mit der atmosphärischen Luft XLI. 499.
Calciumsalze der Säuren der Essigsäurereihe, Löslichkeiten ders. XLII. 241.
Caseïn, das elektrische Leitvermögen und die innere Reibung dess. XLI. 672.
Chemisch-analytisches Praktikum behufs Einführung in die qualitative Analyse XLI. 512.
Chemische Äquivalenztabellen XLI. 640.
— Dynamik der Bromsubstitution XLI. 513.
— — des Nickelkohlenoxyds XL. 1.
— — und chemisches Gleichgewicht unter dem Einflusse von Licht XLI. 87.
— — — Statik unter dem Einfluss des Lichtes XLII. 257.
— Energie und Katalyse XL. 504.
— Lichtwirkungen XLI. 110. 242.
Chemische Vorgänge, Einfluss elektrischer Wellen auf dies. XLI. 382.
— — Koppelung ders. I. XLII. 641.
— Wirksamkeit stiller elektrischer

Hosted by Google

Entladungen, Bedingungen ders. XLII. 122.
Chemisches Praktikum I. Analytische Übungen XLI. 753.
— Verfahren zur Erzielung von Vacuis XLII. 709.
Chimie et thermodynamique XL. 381.
Chinin, Oxydation dess. durch Chromsäure XLI. 1.
Chlor, Absorptionsspektrum dess. XLI. 117.
— Vereinigung dess. mit Wasserstoff IV. Der Drapersche Effekt XLII. 243.
— und Ammoniak, Reaktion zwischen dens. XLI. 378.
Chloral- und Wassergemische, Siedepunkte XL. 376.
Chloralhydrat, Schmelzpunkt XL. 376.
Chlorammonium und Brom- und Jodlithium, Temperatur der maximalen Dichte wässeriger Lösungen ders. XLI. 504.
Chloranhydride, Verhalten des Jods und einiger organischer XLI. 107.
— nach Prof. Oddo, Polymerisation einiger anorganischer XLI. 108.
Chlorate, mechanische Erleichterung der Zersetzung ders. XL. 511.
Chloressigsäure, Spaltung ders. durch verschiedene Basen in Lösungen verschiedener Alkohole XL. 758.
Chlorknallgaskette, elektromotorische Kraft ders. XL. 158.
Chlor- und Bromnitrobenzoësäuren, elektrische Leitfähigkeit ders. XLII. 247.
Chloroform und Kaliumhydroxyd, Reaktion zwischen dens. XL. 114
Chromalaun, über die innere Reibung der Lösungen dess. XLI. 113.
Chromchlorid, Hydrate dess. XLI. 239.
Clapeyronsche Gleichung XL. 505.
— — eine Verallgemeinerung ders. XL. 505.
Clapeyron-Clausiussche Gleichung für die latente Wärme, Bemerkung zu ders. XLII. 369.
Clarkelement, die verschiedenen Bestimmungen der E. M. K. dess. XLI. 120.
Clarksches Normalelement, eine hermetisch geschlossene Form dess. XLI. 120.
Cours d' électricité I. XL. 256.
Cryoscopie XL. 384.
Cuprojodid, Dichte dess. XLII. 245.
Cyanbänder XLII. 709.
Cyanide, Studium wässeriger Lösungen ders. XL. 112.
Cyanverbindungen des Silbers und Kupfers in der Gewichtsanalyse XLI. 240.

Dampf, lösende Wirkung dess. XL. 376.
— Zusammensetzung und Siedepunktsminima dess. XL. 375.
Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösungen XL. 509.
— — — Einfluss von Natriumsulfat auf dens. XL. 508.
— — — — — Salzen und anderen Substanzen auf dens. XLII. 243.
Dampfdruckbeziehungen in Gemischen von zwei Flüssigkeiten XL. 375.
Dampfdrucke im System: Wasser. Aceton und Phenol. II. XL. 440. III. XLI. 331.
— und Siedepunkte gemischter Flüssigkeiten XLII. 712.
Dampfdruckverminderung von NaCl-Lösungen bei höheren Temperaturen, Bestimmung ders. XLII. 115.
— und Gefrierdepression von nicht sehr verdünnten Lösungen, Bemerkungen über die erhaltenen Resultate bei der Bestimmung ders. XLII. 115.
Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stroms XLII. 384.
— der Entropielehre XL. 374.
— des Sulfamids aus Ammoniumamidosulfit XLII. 245.
— von reinem Wolfram XLI. 505.
— der Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten durch Reihen XLII. 250.
— und Eigenschaften zweier Borsiliciumverbindungen: SiB_3 und SiB_6 XLI. 503.
Demonstration der relativen Stärke der Säuren XLI. 744.
— — Wirkung der normalen Salze auf Lösungen, welche Hydroxylionen enthalten XLII. 246.
Depression des Gefrierpunktes in Lösungen, welche Salzsäure und Schwefelsäure enthalten XLII. 508.
Destillation, fraktionierte, als quantitative analytische Methode XLII. 712.
Diazoverbindungen, Lichtempfindlichkeit ders., besonders von 3-Diazokarbazol und einige neue Karbazolderivate XLI. 240.
Dichte des Eises XL. 118.
— des Cuprojodids XLII. 245.
— und Brechungsindex der Luft, Beziehung zwischen dens. XLI. 380.
— und Oberflächenspannung flüssiger Luft XLI. 381.
— und Wärmeausdehnung von Magnesiumchloridlösungen XLII. 375.
Dichtigkeitsverschiedenheiten infolge von Temperaturdifferenzen in der Nähe des kritischen Zustandes XLII. 116.
Dielektrizitätskonstante verdünnter elektrolytischer Lösungen XLI. 501.
— der Paraffine XLI. 500.

Hosted by Google

Dielektrizitätskonstanten reiner Lösungsmittel XLI. 500.
— der Nitrile XLI. 118.
Differentialgleichungen, partielle, der mathematischen Physik II. XLI. 253.
Diffusion von Farbstoffen in Gelatine und Wasser XLII. 377.
— — Wasserstoff durch Palladium XL. 639.
Diffusionsproblem, Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein XLII. 385.
Dimethoxybernsteinsäure, optisch-aktive, und ihre Derivate XL. 511. 512.
Dimethoxybernsteinsäureester u. Weinsäureester XL. 512.
Diphenylkarbazid als sehr empfindliches Reaktiv auf verschiedene Metallverbindungen XLII. 118.
Dipyromucylweinsäure, Äthyl- u. Methylester ders. XL. 509.
Direkte Verbindung von Stickstoff mit den Metallen der seltenen Erden XLII. 122.
— — — Wasserstoff mit den Metallen der seltenen Erden. XLII. 122.
Dischwefelsäureanhydrid und Schwefelsäureanhydrid XL. 757.
Dispersion der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in negativ drehenden Salzlösungen II. XLII. 375.
— — spontan aktiven Körper XLI. 161.
— anomale, des Oxyhämoglobins XLI. 113.
— und Brechungsexponent des Broms XLII. 120.
Dissociation des Cupriammoniumsulfats XL. 638.
— Theorie der elektrolytischen XLI. 640.
— augenblicklich verlaufende chemische Reaktionen und die Theorie der elektrolytischen XLI. 499.
— der Merkurihaloide XLI. 709.
— Löslichkeit des roten und gelben Quecksilberoxyds und seine XLII. 155.
— gewisser Säuren, Basen und Salze bei verschiedenen Temperaturen XLI. 374.
— der Schwefelmolekeln XLI. 632.
— von Schwermetallsalzen XLII. 690.
Dissociationskonstante des Wassers und die elektromotorische Kraft der Knallgaskette XLII. 50.
Dissociationsstudien II. XL. 376.
Dissociationstheorie, Anwendung ders. auf die Elektrolyse von wässerigen Lösungen, welche zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten XLI. 119.
— elektrolytische, im Lichte neuerlich festgestellter Thatsachen XL. 377.
— und Thermodynamik binärer Elektrolyte XLI 212.
Dissociationsvermögen verschiedener Lösungsmittel XL. 379.
— des Schwefelwasserstoffs XLI. 372.
Dissociations- und Verbrennungswärme des Acetylens, Äthylens und Methans, Bestimmung ders. XLI. 381.
Dithionsäure, Bildung ders. XLI. 635.
Doppelhalogensalze, Verallgemeinerungen über dies. XLI. 372.
Doppelsalze, Leitfähigkeit einiger verglichen mit denen der Mischungen ihrer Komponenten XL. 111.
— von Magnesium- u. Zinksulfat XL. 577.
Drahtlose Telegraphie durch Wasser u. Luft XL. 384.
Draperscher Effekt XLII. 243.
Drehung, einiger polyhydrischer Alkohole, Hexosen und Saccharobiosen XLI. 507.
— magnetische, von Ringverbindungen: Kampher, Limonen, Karven, Pinen und einige ihrer Derivate. XLI. 508.
— der Polarisationsebene in verflüssigten Gasen bei Atmosphärendruck I., Messungen der magnetischen XLI. 751.
— spezifische, von Natriumbitartrat, Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf dies. XLI. 638.
— — von weinsauren Salzen, Einwirkung von Molybdaten und Wolframaten auf dies. XLI. 237.
Drehungsvermögen von Dimethoxybernsteinsäureestern u. Weinsäureestern, Einfluss des Lösungsmittels auf dass. XL. 512.
— Einfluss heterocyklischer Gruppen auf dass. XL. 509.
— optisches, gewisser Tartrate in Glycerin XLI. 379.
— — des in Pyridin gelösten Rohrzuckers XLI. 382.
Druck, Einfluss dess. auf das chemische Gleichgewicht XLII. 126.
— — — — die Wellenlängen der Linien des Wasserstoffspektrums XLI. 117.
— und Schwere, Einfluss ders. auf elektrolytische Erscheinungen XLI. 121.
Druckkurven, Eigenschaften ders. für koëxistierende Phasen von Gemischen XLI. 751.
Druckvolumdiagramm, eine Eigenschaft dess. XL. 505.
Durchlässigkeit der roten Blutkörperchen für NO_3- und SO_4''-Ionen XLII. 113.
— — tierischen Membranen XLI. 115.
Durchleuchtung einiger Glassorten XLI. 748.
Dynamik, chemische, der Bromsubstitution XLI. 513.
— — und chemisches Gleichgewicht unter dem Einflusse von Licht XLI. 87.

Dynamik, chemische und Statik unter dem Einfluss des Lichtes XLII. 257.

E.-M.-K. des Clarkelements, verschiedene Bestimmungen ders. XLI. 120.
Echelonspektroskop, Beobachtungen über das Auflösungsvermögen dess. XLII. 250.
Eigenschaften der Druckkurven für koëxistierende Phasen von Gemischen XLI. 751.
— anorganischer Verbindungen XL. 110.
Einatomigkeit und Amalgampotentiale in Quecksilber gelöster Metalle, Bemerkung über dies. XLI. 399.
Einfluss der Bromwasserstoffsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit von Brom mit Trimethylen XLII. 117.
— des Druckes auf das chemische Gleichgewicht XLII. 126.
— — — — die Viskosität des Wassers XL. 640.
— heterocyklischer Gruppen auf das Drehungsvermögen XL. 509.
— von Molybdänsäure und Molybdaten auf die spezifische Drehung von Malaten XLI. 510.
— — Salzen und anderen Substanzen auf den Dampfdruck wässeriger Ammoniaklösungen XLII. 243.
— — Säuren auf die Löslichkeit von Salzen mit gleichnamigem Ion XLII. 246.
— des Wassers auf die Bildungsgeschwindigkeit der gewöhnlichen Äther XLI. 744.
— elektrischer Wellen auf chemische Vorgänge XLI. 382.
Einführung in die physikalische Anatomie XLI. 256.
Einheit der Atomgewichte XL. 110.
Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die spezifische Drehung von Natriumbitartrat XLI. 638.
— — Hydroperoxyd auf Silberoxyd XLI. 235.
— — Kaliumhypobromit auf die Amide der Oxybenzoësäuren XLI. 745.
— — Kathodenstrahlen auf radioaktive Substanzen XLI. 234.
— — Kohlensäure und Alkalisalzen auf Metalloxyde und die relative Stärke der Salz- und Salpetersäure XLI. 638.
— fein verteilter Metalle: Platin, Kobalt und Eisen auf Acetylen und Äthylen XLII. 116.
— von reiner Salpetersäure auf die drei Toluylsäuren und einige ihrer Derivate XLI. 751.
Einwirkung organischer Säuren auf metallisches Antimon I. XLI. 129.
— von wasserfreier Schwefelsäure auf trockenes Kaliumpersulfat XLI. 238.
— des Sonnenlichts auf die Enzyme XLI. 637.
— von radioaktiven Stoffen auf das Leuchten von Gasen XLI. 101.
— — Wasserdampf, bezw. Gemischen von Wasserdampf und Wasserstoff auf Molybdän und seine Oxyde XLII. 124.
— — Wasserstoff auf die Arsensulfide XLII. 119.
Eis, Dichte dess. XL. 118.
Eisen, elektrischer Leitungswiderstand XL. 535.
— Normallinien im Bogenspektrum dess. XLI. 117.
— Superoxyde dess., und die katalytische Wirkung der Eisensalze XLI. 631.
— und Zinn, volumetrische Bestimmung ders. mittels Zinnchlorür XLI. 242.
— Kobalt und Platin, Einfluss ders. auf Acetylen und Äthylen XLII. 116.
Eisenchloridlösungen, Spektrophotometrische Untersuchung der Hydrolyse verd. XL. 111.
Eisennitrid, Bildungswärme und Konstitution XL. 507.
Eisensilicid, $SiFe_2$, und dessen Vorkommen im käuflichen Ferrosilicium XLII. 119.
Eiskalorimeter, Bemerkung über Bunsens XL. 506.
Elektrisch geheizter und kontrollierter Thermostat XL. 505.
Elektrische Leitfähigkeit von Lösungen von Zinnchlorür und Salzsäure XL. 113.
— Wellen, Einfluss ders. auf chemische Vorgänge XLI. 382.
Elektroaffinität als Basis für die Systematisierung der anorganischen Verbindungen XLII. 507.
— — Grundlage für die Klassifikation der anorganischen Verbindungen XLI. 377.
Elektrochemische Wirkung XLI. 123.
Elektrochemischer Unterricht XLI. 114.
Elektrokapillarkurve, Asymmetrie ders. XLI. 385
Elektrolyse konzentrierter Hypochloritlösungen XLII. 117.
— von wässerigen Lösungen, welche zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten, Anwendung der Dissociationstheorie auf dies. XLI. 119.
— Nebenreaktionen bei ders. XLII. 120.
Elektrolyte, Giftwirkung ders. auf Fische XL. 376.

Hosted by Google

Elektrolyte, Leitfähigkeit gemischter Lösungen ders. XL. 222.
Elektrolytische Bestimmung des Kadmiums XLII. 118.
— — — Wismuts XLI. 504.
— Erscheinungen, Einfluss der Schwere und des Druckes auf dies. XLI. 121.
Elektromagnetisches Feld XL. 124.
Elektromotorische Kraft der Chlorknallgaskette XL. 158.
— — des Magnetisierens XLII. 125.
— — von Metallen in Cyanidlösungen XLI. 123.
— — der Polarisation in elektrolytischen Zellen bei sehr geringen Stromdichten XLI. 119.
Elektromotorische Kräfte zwischen Metallen in geschmolzenen Salzen XLI. 112.
Elektrostatische Spannung, Krystallisation unter dem Einflusse ders. XLI. 380.
Elektrotechnik, Lehrbuch ders. XLI. 252.
Elementary Inorganic Chemistry XLI. 250.
— Principles in Statistical Mechanics XLI. 245.
Elemente der Platingruppe, Bogenspektren ders. XLI. 117.
Elementi scientifici di chimica analytica XL. 760.
Elements of Physical Chemistry XLI. 243. 757.
Emanation, Untersuchung der radioaktiven XLI. 507.
Emission von Wasserdampf durch Kolloide XL. 119.
Enantiotropie des Zinns V. XLI. 750. VI. XLII. 113. VII. XLII. 252.
Energie- und Stoffwechsel im menschlichen Körper, Ergebnis der Versuche über dens. XLI. 511.
Entdecker der „Knicke“ in den Löslichkeitskurven XLII. 511.
Entdeckung der elektrischen Wellen durch H. Hertz und die weitere Entwickelung dieses Gebietes XLI. 252.
Entflammungstemperatur des Phosphors XLI. 749.
Entropie und Wärmekapazität XL. 374.
Entropielehre, Darstellung XL. 374.
Entwicklung der photograpischen Bromsilbergelatineplatte bei zweifelhaft richtiger Exposition. 2. Aufl. XL. 123.
— unserer Naturanschauung im XIX. Jahrhundert und Friedrich Mohr XLI. 756.
Entwurf einer erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen XLI. 257.
Enzyme, Einwirkung des Sonnenlichts auf dies. XLI. 637.
Enzymwirkung XLII. 242.
Enzymwirkung, Geschwindigkeit der Stärkehydrolyse durch die Diastase, nebst einigen Bemerkungen über dies. XLII. 243.
Erdalkalisalze, Einfluss ders. auf das Absorptionsvermögen von Wasser für Ammoniak XL. 512.
Erden, seltene, Luminescenzspektren ders. XLI. 631.
— — Spektren ders. XLII. 118.
Erhaltung des Stoffes, Vorlesungsversuche über den Grundsatz ders. XL. 760.
Erinnerungen an Robert Wilhelm Bunsen u. seine wissenschaftlichen Leistungen XL. 121.
Erniedrigung des Gefrierpunktes von wässerigem Wasserstoffdioxyd XLI. 375.
Erweiterung des Begriffes der kritischen Grössen XL. 629.
Essigsäure, Molekularkomplexität ders. in Chloroformlösung XLII. 244.
Etard, Löslichkeitsregel dess. XLII. 115.
Eutektische Linien bei Systemen dreier Stoffe, von denen zwei optische Antipoden sind XLII. 113.
Existenz des Ammoniums XLI. 633.
— eines neuen mit Thorium associierten Elementes XLI. 378.
— von Neodym- und Praseodymnitrid XLII. 122.
— — Polyjodiden in Nitrobenzollösung I. XLII. 244.
— des Trichlorotriaquochroms XLI. 632.
Explosivität eines Gemisches von Kaliumcyanid und Nitrit XLI. 747.
Extrapolation des Schmelzpunktes für den chemisch-homogenen Stoff aus Messungen an der Isobare der Volume in der Nähe des Schmelzpunktes XLII. 75.

Falte, erste, in der van der Waalsschen Fläche der freien Energie für Mischungen aus zwei Substanzen XLI. 382.
Faradays Gesetz, Gültigkeitsbereich und Unveränderlichkeit dess. XLII. 621.
Farbstoffe, Diffusion ders. in Gelatine und Wasser XLII. 377.
Feld, das elektromagnetische XL. 124.
Fermente, anorganische XLI. 501.
Ferrihydroxyd, Absorptionsspektrum des kolloidalen XLI. 380.
Ferrolösungen, Oxydation ders. durch freien Sauerstoff XLI. 382.
Ferrosalze, Reduktion von Kupfer durch Lösungen ders. XLI. 372.
Feste Lösungen XL. 121.
— — in Mischungen von drei Substanzen XLI. 111.
First Book in Qualitative Chemistry for

studies of water solution and Mass action XLI. 384.
Flüssigkeiten, Osmose ders. durch eine Schweinsblasemembran XLII. 127.
Flüssigkeitsgemische, Dampfdruckbeziehungen XL. 375.
— mit einem Siedepunktsminimum XLII. 510.
Formel für Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen XL. 378.
— $dT = 0{\cdot}02\,\frac{T^2}{L}$, Beweis ders. XLI. 383.
— für die latenten Verdampfungswärmen, vorläufige Mitteilung über eine XLI. 28.
Formelsammlung, physikalische XLI. 250.
Formylphenylessigester, Schmelzpunkt XL. 372.
Fortpflanzung einer kleinen Bewegung in einer Flüssigkeit XL. 581.
Fortschritte der Physik im Jahre 1899. Zweite Abteilung, Physik des Äthers. — Dritte Abteilung, kosmische Physik XLI. 126.
Friedel-Craftssche Reaktion, Kenntnis ders. XLI. 745.
Fundamentale Gleichung des multiplen Punktes XL. 505.

Gadolinium XLII. 118.
— und Samarium, Spektren ders. XLII. 123.
Gallium, eine Bestimmung der Wellenlängen der Hauptlinien im Spektrum dess. XLI. 117.
Gärung, alkoholische, ohne Hefezellen XLI. 238.
Gasanalyse, technische, Lehrbuch ders. XL. 384.
Gasdruckgesetz zwischen 75 u. 150 mm Quecksilber XLI. 71.
Gase, Beitrag zum Studium der verdünnten XLII. 125.
— Löslichkeit ders. in Wasser. 3. Abhandlung XLI. 237.
— Löslichkeit ders. in organischen Lösungsmitteln und Lösungen. XLI. 110.
— Spektrum der flüchtigen Gase der Luft, die bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs nicht kondensiert werden XL. 115.
— Trennung und Spektrum der am wenigsten flüchtigen Gase der Atmosphäre XL. 116.
— die spezifischen Wärmen ders. XL. 504.
Gasgemische, Verflüssigung ders. XL. 257.
Gaspolarisation in Bleiakkumulatoren XLI. 118.
Gasübersättigungen physikalischer und chemischer Natur, Merkmale zur Unterscheidung ders. XLII. 120.
Gefrierdepression und Dampfdruckverminderung von nicht sehr verdünnten Lösungen, Bemerkungen über die bei der Bestimmung ders. erhaltenen Resultate XLII. 115.
Gefrierpunkt in wässerigen Lösungen von Elektrolyten, Herunterdrückung dess. XLII. 508.
— verdünnter Lösungen von Gemengen XLI. 560.
— in Lösungen, welche Salzsäure und Schwefelsäure enthalten, Depression dess. XLII. 508.
— des flüssigen Schwefels, Einfluss des amorphen Schwefels auf dens. XLII. 469.
— von wässerigem Wasserstoffdioxyd, Erniedrigung dess. XLI. 375.
Gefrierpunkte, Siedepunkte und Löslichkeit, Zusammenhang zwischen dens. XLII. 481.
Gefrierpunktserniedrigung von Lösungen, Formel für dies. XL. 378.
— des Wassers in konzentrierten Lösungen gewisser Elektrolyte und die Leitfähigkeit solcher Lösungen XLII. 508.
Gefrierpunktskurve von Salzsäure und Phenol enthaltendem Wasser XL. 373.
Gegenseitige Beeinflussung zweier katalytischer Reaktionen, die in demselben Mittel verlaufen XL. 757.
— Löslichkeit von Flüssigkeiten XLI. 111.
Gegenseitigkeit der Löslichkeitsbeeinflussung XL. 611.
Gelatine, physikalischer Zustand von in dems. gebildeten wasserunlöslichen Substanzen XLI. 747.
Gemenge, Gefrierpunkt verdünnter Lösungen ders. XLI. 560.
Gemisch zweier Gase, Verflüssigung eines XL. 505.
Gemische von zwei Flüssigkeiten, Dampfdruckbeziehungen XL. 375.
Genaue Isothermen I. XLII. 114; II. III. IV. XLII. 249; V. XLII. 250.
Genauigkeit des verbesserten Voltameters XLI. 302.
Gerinnungsgeschwindigkeit kolloidaler Kieselsäure XLI. 427.
Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften, Mitteilungen zu ders. XLI. 755.
— — Naturwissenschaften, Grundriss einer I. 2. Aufl. XLI. 255.
— — Sulfitzellstoff-Fabrikation XLII. 512.
Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf Äthylalkohol XLII. 545.

Hosted by Google

Geschwindigkeit der Hydratation der Metaphosphorsäure XLI. 375.
— relative, von Ionen, Apparat zur Bestimmung ders. nebst einigen Resultaten für Silberionen XLI. 374.
— chemischer Reaktionen XL. 506.
— der Stärkehydrolyse durch die Diastase nebst einigen Bemerkungen über die Enzymwirkung XLII. 243.
— — Substitution von Halogen durch Oxyalkyl in einigen organischen Nitrohalogenverbindungen XLII. 246.
— — intramolekularen Wanderung der Bromanide unter dem Einflusse von Alkali XLI. 748.
— und Natur der Reaktion zwischen Brom und Oxalsäure XLI. 544.
Gesetz, periodisches, von Mendelejeff, einige Schwierigkeiten bei Anwendung dess. XLI. 107.
— der Moduln XLII. 121.
— — geraden Mittellinie, Bemerkung über dass. XLI. 741.
— Kirchhoffsches, der gegenwärtige Stand dess. XLI. 117.
Gewicht des Körpers, Einfluss der Salzbäder auf dass. XLI. 115.
Gewichtsänderungen bei chemischer und physikalischer Umsetzung XL. 639.
Gibbssches thermodynamisches Modell XL. 504.
Giftwirkung von Elektrolyten auf Fische XL. 376.
Gips in wässerigen Lösungen gewisser Elektrolyte, Löslichkeit dess. XLI. 498.
— Löslichkeit dess. in wässerigen Lösungen von Natriumchlorid XLI. 383.
— Stahl und Zinn vom physikalisch-chemischen Standpunkt XLI. 249.
Gipslösungen als Basis für Leitfähigkeit XLII. 577.
Glassorten, Durchleuchtung einiger XLI. 748.
Gleichgewicht $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$. XLII. 705.
— chemisches, und chemische Dynamik unter dem Einflusse von Licht XLI. 87.
— zwischen Harnstoff und Ammoniumcyanat XLII. 207.
— — Karbonaten und Bikarbonaten in wässeriger Lösung XLI. 498.
— — Lösungen von Silberchlorid und Silberoxyd und Lösungen von Kaliumchlorid und Hydroxyd XLII. 336.
— — einem festen Stoffe und seiner gesättigten Lösung bei verschiedenen Temperaturen XLII. 127.
— chemischer Systeme XL. 505
— und Reaktionsgeschwindigkeit XL. 376.
Gleichgewichte in ternären Gemengen XLII. 115.
— in Systemen dreier Komponenten, wobei zwei flüssige Schichten auftreten können XL. 641.
Gleichgewichtskonstanten und Löslichkeiten chemischer Reaktionen, vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von XLI. 28.
Gleichheitszeichen in der chemischen Zeichensprache, Vorschlag, betr. den Gebrauch modifizierter XLI. 103.
Gleichzeitige Bildung isomerer Benzolsubstitutionsprodukte III. XLI. 747; IV. XLI. 749.
— Einwirkung von Salzsäure auf Saccharose und Methylacetat XLII. 378.
Gold, Krystallisieren dess. XLI. 503.
— Silber und Kupfer, Schmelzpunkte ders. XLII. 617.
Grenze des metastabilen Zustandes übersättigter Natriumsulfatlösungen XLII. 378.
Grösse der Teilchen in kolloidalen oder Pseudolösungen XLI. 748.
Grundriss einer Geschichte der Naturwissenschaften I. 2. Aufl. XLI. 255.
— der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Ionen XLI. 124.
Grundzüge der theoretischen Chemie. 3. Aufl. XLII. 384.

Halbdurchlässigkeit der Haut des Frosches, Untersuchungen über dies. XLI. 114.
Hallphänomen und Widerstand innerhalb und ausserhalb des Magnetfeldes bei Wismutkrystallen XLII. 113 ff.
— — magnetische Widerstandszunahme von Wismut bei sehr tiefen Temperaturen II. XLI. 752.
Halogenverbindungen, organische, Zersetzung durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung XL. 399.
Harnstoff, Zersetzung dess. XLI. 601.
— und Ammoniumcyanat, Gleichgewicht zwischen dens. XLII. 207.
Härte in Verbindung mit Spaltbarkeit bei Mineralien XLII. 115.
Hautabsorption, Untersuchungen über dies. XLI. 114.
Hefemaltase, synthetische Wirkung ders. XLI. 637.
Hemmung chemischer Reaktionen XLII. 511.
Heptahydrat des Natriumsulfates XLII. 379.
Herstellung von Farblacken XL. 125.
— osmotischer Membranen durch Elektrolyse XL. 505.

Hosted by Google

Heterocyklische Gruppen, Einfluss ders. auf das Drehungsvermögen XL. 509.
Hexosen, Saccharobiosen und Alkohole, magnetische Drehung einiger polyhydrischer XLI. 507.
Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten XLII. 254.
Hydrat des neutralen Natriumchromats, ein neues XLI. 241.
— — Sulfurylchlorids und seine unveränderte Löslichkeit in Wasser XL. 755.
Hydratation der Metaphosphorsäure, Geschwindigkeit ders. XLI. 375.
Hydrate des Chromchlorids XLI. 239.
Hydrazin, Katalyse XL. 475; XLI. 37.
Hydrolyse verd. Eisenchloridlösungen, spektrophotometrische Untersuchung XL. 111.
— von Säureamiden XLI. 116.
Hydrolytische Dissociation, neue Methode zur Bestimmung ders. XL. 507.
Hydroperoxyd, Einwirkung dess. auf Silberoxyd XLI. 235.
Hydroxylamin, Katalyse XL. 475.
— jodwasserstoffsaures XLI. 511.
Hydroxylharnstoffe, Isomeriefall, XL. 758.
Hypochloritlösungen, Elektrolyse konzentrierter XLII. 117.

ι-Faktor, Verlauf dess. als Funktion der Konzentration XLII. 115.
Imido- und Ammoniumsulfite XLII. 711.
Inaktivität der Lipase XLII. 511.
Indium, Stellung dess. im Systeme der Elemente XLII. 126.
Induzierte Radioaktivität XLI. 112.
Innere Reibung der Lösungen des Chromalauns XLI. 113.
— — und elektrisches Leitvermögen von Lösungen des Caseïns XLI. 672.
Inorganic Chemistry, Elementary XLI. 250.
— — texbook of XLI. 243.
Internationale Atomgewichte XL 109.
Intramolekulare Wanderung der Bromamide unter dem Einflusse von Alkali, Geschwindigkeit ders. XLI. 748.
Introduktion to Physical Chemistry XL. 127.
Inversion des Rohrzuckers XLI. 239, 636.
— Studien über dies. XLI. 407.
Ionen, Apparat zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeit ders. nebst einigen Resultaten für Silberionen XLI. 374.
Ionengeschwindigkeiten in wässeriger Lösung, Methoden zur Messung ders. XL. 509. 689. 737.
Ionenlehre und osmotischer Druck in den medizinischen Wissenschaften, zugleich Lehrbuch physikalisch-chemischer Methoden. Band I. XLI. 243.
Ionentheorie, Bedeutung ders. für die physiologische Chemie XLI. 252.
Ionisation von NaOH-, Na_2CO_3- und $NaHCO_3$-Lösungen durch Zufügen von NaCl, Zurückdrängen ders. XLII. 250.
Ionisationskoëffizient für Lösungen, die Kalium- und Natriumsulfat enthalten XLII. 709.
Isoamide und echte Säureamide, Kenntnis der sogenannten XLI. 634.
Isobuttersäure-Isopropylester, Dampfdrucke und spezifische Volume dess. XLII. 712.
Isobutylalkohol uod Methylhexylcarbinol, Einfluss ders. auf Weinsäureäthylester XL. 510.
Isohydrische Lösungen XL. 119.
Isomeriefall bei Hydroxylharnstoffen XL. 758.
Isomorphie der selen- und tellursauren Salze XLI. 371.
Isopentan, Vergleich der thermischen Eigenschaften dess. mit denen des normalen Pentans XLII. 711.
Isothermen, empirische, eines binären Gemisches, Gestalt ders. XLII. 250.
— genaue I. XLII. 114; II. III. IV. XLII. 249; V. XLII. 250.

Jahrbuch der Elektrochemie XL. 126.
— — Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1901 XL. 122; 1902 XLII. 254.
Jahresbericht, achter, der Atomgewichtskommission XL. 109. — Neunter Jahresbericht XLI. 379.
Jod und einige anorganische Chloranhydride, Verhalten ders. XLI. 107.
Jodide, Studium wässer. Lösungen ders. XL. 112.
Jodkalium in Phenol, Molekularzustand dess. XLI. 346.
Jod- und Bromlithium und Chlorammonium, Temperatur der maximalen Dichte wässeriger Lösungen ders. XLI. 504.
Jodmonochloride XL. 756.
Jodtrichlorid XL. 756.
Jodwasserstoff, phosphorige Säure und Kaliumpersulfat, Reaktion zwischen dens. Ein Modell für Übertragungskatalyse XLI. 565.
Jodwasserstoffsäure, photochemische Zersetzung ders., ein Beitrag zur Kenntnis der Sensibilatorenwirkung XLI. 632.
Jodwasserstoffsaures Hydroxylamin XLI. 511.

Hosted by Google

Kadmium, elektrolytische Bestimmung dess. XLII. 118.
— und Zink, Siedepunkte ders. XLII. 118.
Kadmiumamalgame, Natur ders. und ihr elektromotorisches Verhalten XLI. 641.
— Bemerkung zu einer Mitteilung des Herrn H. C. Bijl über dies. XLII. 632.
Kadmiumnormalelement, Unregelmässigkeiten dess. XLII. 249.
Kadmiumsulfat + $^8/_3$ H_2O, Lösungswärmen im allgemeinen, im besonderen die von XLI. 753.
Kalium und Natrium, Amalgame ders. XLI. 505.
Kaliumchlorat, vermeintliche mechanische Erleichterung der Zersetzung XL. 511.
Kaliumchlorid, elektrisches Leitvermögen dess. in Wasser-Äthylalkoholgemischen XLII. 209.
Kaliumcyanid und Nitrit, Explosivität eines Gemisches ders. XLI. 749.
Kalium- und Natriumhydrat in Glycerinlösung, elektrisches Leitvermögen dess. XLI. 113.
Kaliumhydroxyd und Chloroform, Reaktion zwischen dens. XL. 114.
Kaliumhypobromit, Einwirkung dess. auf die Amide der Oxybenzoësäuren XLI. 745.
Kaliummetavanadat, Wirkung von Wasserstoffperoxyd auf dass. XL. 368.
Kaliumpersulfat, Jodwasserstoff und phosphorige Säure, Reaktion zwischen dens. Ein Modell für Übertragungskatalyse XLI. 565.
— trockenes, Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf dass. XLI. 238.
Kalk, kohlensaurer, Löslichkeit dess. in Seewasser XLI. 750.
Kalorimeter, eine Form des Pfaundlerschen XLII. 640.
Kampher, Limonen, Karven, Pinen, magnetische Drehung von Ringverbindungen ders. und einige ihrer Derivate XLI. 508.
Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes, Theorie ders. II. XLII. 68.
Karbon- und Sulfonsäureester, Verseifung ders. XLI. 52.
Karbonate und Bikarbonate in wässeriger Lösung, Gleichgewicht zwischen dens. XLI. 498.
Karven, Pinen, Kampher, Limonen, magnetische Drehung von Ringverbindungen ders. und einige ihrer Derivate XLI. 508.
Katalyse, Theorie ders. XLI. 232.
Katalyse, des Hydrazins XLI. 37.
— — des Hydroxylamins u. Hydrazins XL. 475.
— in konzentrierten Lösungen XL. 113.
— u. chemische Energie XL. 504.
— — angepasste Kurzschlüsse, Energetik der Organismen XLII. 377.
Katalytische Reaktionen XLI. 370.
— — in demselben Mittel, gegenseitige Beeinflussung XL. 757.
— Wirkung der Eisensalze und Superoxyde des Eisens XLI. 631.
— — — Wasserstoffionen der Säuren auf hydrolytische Reaktionen, Ursache ders. XLI. 739.
— Wirkungen, Vorlesungsversuche zur Veranschaulichung verschiedener Typen ders. XLI. 11.
Katechismus der chemischen Technologie XLI. 758.
Kathodenstrahlen, Einwirkung ders. auf radioaktive Substanzen XLI. 234.
Kenntnis der sogenannten Isoamide und der echten Säureamide XLI. 643.
— — Lösungen anorganischer Salze in Wasser XL. 185.
— — ψ-Fläche von van der Waals I. II. XLI. 751.
— des Wasserstoffperoxyds XLI. 630.
Kieselsäure, Gerinnungsgeschwindigkeit kolloidaler XLI. 427.
Kinetik der Reaktion zwischen Zinnchlorür und Sauerstoff XL. 113.
— photochemischer Reaktionen, Beitrag zur XLI. 1.
— u. Thermodynamik der Körper XL. 382.
Kirchhoffsches Gesetz, der gegenwärtige Zustand dess. XLI. 117.
Knallgaskette, elektromotorische Kraft ders. und Dissociationskonstante des Wassers XLII. 50.
Knicke in den Löslichkeitskurven, Entdecker ders. XLII. 501.
Kobalt und Nickel, Methode zur quantitativen Trennung ders. XLI. 242.
— Eisen und Platin, Einwirkung ders. auf Acetylen und Äthylen XLII. 11.
Kobaltarseniate, ammoniakalische XLII. 121.
Kobalt- und Nickeljodat XLI. 630.
Kobaltselenide XLII. 121.
Kobaltverbindungen, stereoisomere XLI. 240.
Kohlenoxyd, Löslichkeit dess. in binären organischen Gemischen XLI. 139.
— Verbindungen dess. mit Eisen und ihre Bedeutung für die Wassergastechnik XLI. 746.
— Zersetzung dess. durch elektrische

Hosted by Google

Entladung bei niedrigen Drucken XL. 638.
Kohlenoxyd und Silber XLII. 124.
Kohlensaurer Kalk, Löslichkeit dess. in Seewasser XLI. 750.
Kohlenstoff, unmittelbare Verbindung dess. mit Wasserstoff XL. 510.
Kohlenstoffverbindungen, Molekulargewichte einiger in konzentrierten Lösungen in kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln XLI. 381.
Kohlenwasserstoffe, Autoxydation ungesättigter XLI. 634.
Kolloidale oder Pseudolösungen, Grösse der Teilchen in dens. XLI. 748.
Kolloide, Absorption u. Emission von Wasserdampf durch kolloidale Stoffe XL. 119.
— Ausfällung ders. durch Elektrolyte XLI. 379.
Kolloide Form des Piperins, mit besonderer Rücksicht auf dessen Refraktion und Dispersion XL. 508.
Komplexe Ionen, Existenz ders. in wässeriger Lösung XL. 689.
— Verbindungen der Uransäure, einige XLI. 637.
Kondensationserscheinungen bei Gemischen in der Nähe des kritischen Zustandes XLI. 751.
Konstitution u. Bildungswärme des Eisennitrids XL. 507.
Kontaktkatalyse, periodische XLII. 601.
Kontaktverfahren, über die Schwefelsäure und ihre Fabrikation nach dems. XLI. 639.
Konzentration an den Elektroden in einer Lösung mit besonderer Berücksichtigung der Wasserstoffentwicklung durch die Elektrolyse eines Gemisches von Kupfersulfat und Schwefelsäure XLII. 123.
Koppelung chemischer Vorgänge I. XLII. 641.
Koppes' Anfangsgründe d. Physik XLI. 127.
Korrektion, Messungen u. Berechnungen betreffs der für das Volum des Quecksilbermeniskus bei Standardgasmanometern anzubringenden XLII. 114.
Kräfte der Bewegung in der lebenden Substanz XLI. 756.
Kritische Grössen, Erweiterung des Begriffs ders. XL. 629.
Kritischer Zustand, Dichtigkeitsverschiedenheiten infolge von Temperaturdifferenzen in der Nähe dess. XLII. 116.
— — Kondensationserscheinungen bei Gemischen in der Nähe dess. XLI. 751.
— — Versuche von de Heen bezüglich dess. XLII. 115.
Kryoskopie, Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel in ders. XL. 756.
Kryoskopische Notizen XLII. 629.
— Untersuchungen XLII. 122.
Krystalle, Wachsen ders., Untersuchung mittels momentaner Photomikrographie XL. 119.
Krystallisation, freiwillige, des Hydrates $Na_2SO_4 . 10\, H_2O$ aus übersättigten Natriumsulfatlösungen; Bemerkungen über die Grenze des metastabilen Zustandes XLII. 378.
— unter dem Einflusse elektrostatischer Spannnng XLI. 380.
Krystallisations-Geschwindigkeit, molekulare Verminderung ders. durch Zusatz von Fremdstoffen XLII. 17.
Krystallisieren des Goldes XLI. 503.
Krystallisierte, metallische Verbindungen des Aluminiums, einige XLI. 633.
Künstliches radioaktives Baryum XLII. 117.
Kupfer, Reduktion dess. durch Lösungen von Ferrosalzen XLI. 372.
— u. Silber, Cyanverbindungen ders. in der Gewichtsanalyse XLI. 240.
— Silber u. Gold, Schmelzpunkte ders. XLII. 617.
Kupferselenide XLII. 126.
Kupfer- u. Zinksulfat, Mischkrystalle aus dems. XLI. 373.
Kupfervoltameter, eine neue Lösung für dass. XLI. 121.
Kupfer-Zinnlegierungen, Abschreckung ders. XLII. 712.

Laboratoriumsapparat für Zersetzungsspannungen XLI. 118.
Laboratory guide to the study of qualitative analysis XL. 127.
Landsbergerscher Apparat zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung, eine Modifikation dess. XLI. 236.
Langsame Oxydation des Methans bei niedrigen Temperaturen XLII. 245.
Lanthan, Neubestimmung des Atomgewichts dess. XLII. 505.
— Vanadin und Zirkon, Bogenspektren ders. XLI. 117.
Leçons sur les moteurs à gaz et à pétrole XL. 127.
— — la théorie des gaz XL. 380.
Legierungen von Antimon und Tellur XLI. 376.
— — Blei u. Tellur XLI. 376.
— spezifische Wärme ders. XLI. 113; XLII. 376.
Lehrbuch der organischen Chemie II., II. Teil, 1. Abt. XLI. 254.
— — Elektrotechnik XLI. 252.

Lehrbuch der technischen Gasanalyse XL. 384.
— — Physik I. XLII. 253.
Leitfähigkeit einiger Doppelsalze, verglichen mit denen der Mischungen ihrer Komponenten XL. 111.
— Gipslösungen als Basis für dies. XLI. 577.
— von Lösungen von KCl, HCl u. KOH, Einfluss des Rohrzuckers auf dies. XL. 509.
— gemischter Lösungen von Elektrolyten XL. 222.
— elektrische, der Chlor- und Bromnitrobenzoësäuren XLII. 247.
— — der Stickstoffdioxyddämpfe XLI. 114.
— konzentrierter Lösungen gewisser Elektrolyte und die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers in dens. XLII. 508.
Leitungswiderstand, elektrischer, des Stahles und des reinen Eisens XL. 535.
Leitvermögen, elektrisches von Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen XLII. 209.
— — von Natrium- und Kaliumhydrat in Glycerinlösung XLI. 113.
— — und innere Reibung von Lösungen des Caseïns XLI. 672.
— der Gemische von Elektrolyten XLI. 224.
Leuchten von Gasen, Einwirkung von radioaktiven Stoffen auf dass. XLI. 101.
Lichtempfindlichkeit von Diazoverbindungen, besonders von 3-Diazocarbazol und einige neue Carbazolderivate XLI. 240.
Lichtwirkungen, chemische XLI. 110, 242.
Limonen, Karven, Pinen, Kampher, magnetische Drehungen von Ringverbindungen ders. und einige ihrer Derivate XLI. 508.
Lipase, Inaktivität ders. XLII. 511.
— des fettspaltenden Enzyms und Umkehrbarkeit ihrer Wirkung XLI. 115.
Lösende Wirkung von Dämpfen XL. 376.
Löslichkeit der Alaune als Fnnktion zweier Veränderlichen XLI. 371.
— von Ammoniumnitrat in Wasser zwischen 12 und 40° XLII. 497.
— — Calciumkarbonat in wässerigen Lösungen gewisser Elektrolyte im Gleichgewicht mit der atmosphärischen Luft XLI. 499.
— der Doppelsulfate von der Formel $M_2{}^IN^{II}(SO_4)_2 . 6H_2O$ XLII. 506.
— von Gasen in organischen Lösungsmitteln und Lösungen XLI. 110.
— der Gase in Wasser. 3. Abhandlung XLI. 237.
Löslichkeit, gegenseitige, von Flüssigkeiten XLI. 111.
— von Gips in wässerigen Lösungen gewisser Elektrolyte XLI. 498.
— — — — — — von Natriumchlorid XLI. 383.
— — kohlensaurem Kalk in Seewasser XLI. 750.
— — Kohlenoxyd in binären organischen Gemischen XLI. 139.
— des Mangansulfats XL. 118.
— von Mischungen von Natriumsulfat und Natriumchlorid XLI. 375.
— des roten und gelben Quecksilberoxyds und seine Dissociation XLII. 155.
— der Salze, Studien über dies. XLI. 509, 630, 635.
— von Salzen mit gleichnamigem Ion, Einfluss von Säuren auf dies. XLII. 246.
— eines Salzgemenges mit einem gemeinsamen Ion XLII. 116.
— des Schwefeldioxyds in wässerigen Salzlösungen und seine Wechselwirkung mit den Salzen XLI. 458.
— — Tricalciumphosphats in Bodenwässern bei Gegenwart von Kohlensäure XLI. 504.
— und Lösungswärme, Beziehungen zwischen dens. XLI. 109.
— Gefrierpunkte und Siedepunkte, Zusammenhang zwischen dens. XLII. 481.
Löslichkeiten, Nachtrag zur vorläufigen Mitteilung über eine Methode zur Berechnung ders. XLII. 110.
— der Calciumsalze der Säuren der Essigsäurereihe XLII. 241.
— und Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen, vorläufige Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von XLI. 28.
Löslichkeitsbeeinflussung, Gegenseitigkeit ders. XL. 611.
Löslichkeitslinien, Lehre von dens. XLII. 503.
Löslichkeitsregel von Etard XLII. 115.
Löslichkeits- und Bildungsverhältnisse des Natriumkupfersulfats XLII. 1.
Lösungen, feste, in Mischungen von drei Substanzen II. Mitteilnng XLI. 111.
— Dielektrizitätskonstante verdünnter elektrolytischer XLI. 501.
— isohydrische XL. 119.
— Beitrag zur Kenntnis konzentrierter XL. 385.
— Katalyse in konzentrierten XL. 113.
— Entwurf einer erweiterten Theorie der verdünnten XLI. 257.
— spezifische Wärme ders. III. XLII. 640.
Lösungsgleichgewicht zwischen Silber-

Hosted by Google

chlorid, Silberoxyd und Lösungen von Kaliumchlorid und Hydroxyd XLII. 336.
Lösungsmittel, Dissociationsvermögen verschiedener XL. 379.
— Einfluss dess. auf die Drehung von optisch-aktiven Verbindungen XL. 510.
— Zusammenhang zwischen Konstitution und kryoskopischem Charakter ders. XLII. 513.
Lösungswärme beim Sättigungspunkt, Methoden zur Bestimmung ders. XLI. 96.
— fiktive, experimentelle Bestimmung ders. I. XLII. 248.
— und Löslichkeit, Beziehungen zwischen dens. XLI. 109.
Lösungswärmen im allgemeinen, im besonderen die von Kadmimsulfat + $^8/_3$ H_2O XLI. 753.
Low-Temperature Research at the Royal Institution of Great Britain XLI. 251.
Luft, Bestimmung des Ausdehnungskoëffizienten ders. XL. 114.
Luminescenzspektren der seltenen Erden XLI. 631.

Magnesiumsulfat u. Zinksulfat, Doppelsalz XL. 577.
Magnetische Drehung einiger polyhydrischer Alkohole, Hexosen und Saccharobiosen XLI. 507.
— — der Polarisationsebene in negativ drehenden Salzlösungen, Dispersion ders. II. XLII. 375.
— — von Ringverbindungen: Kampher, Limonen, Karven, Pinen und einige ihrer Derivate XLI. 508.
— molekulare Susceptibilität von Salzen der Eisengruppe XLI. 119.
Magnetisieren, elektromotorische Kraft dess. XLII. 125.
Malate, Einfluss von Molybdänsäure und Molybdaten auf die spezifische Drehung ders. XLI. 510.
Mangansulfat, Löslichkeit dess. XL. 118.
Manometer zur Messung kleiner Drucke XLII. 709.
Massenwirkungsgesetz u. Physikalische Reaktionen XL. 372.
Mathematischer Ausdruck des periodischen Gesetzes XLI. 382.
Maxima und Minima der Spaltungskurven wasserhaltiger Mischkrystalle XLII. 597.
Mechanik der Atome XL. 122.
— technische, Vorlesungen über dies., Dynamik XLI. 511.
Mechanische Theorie der Reibung in kontinuierlichen Massensystemen XLI. 512.
Medizin und Naturwissenschaften, Mitteilungen zur Geschichte ders. XLI. 755.
Mehrphasige elektrische Ströme und Wechselstrommotoren 2. Aufl. XLI. 512.
Membranen, die Durchlässigkeit der tierischen XLI. 115.
— Permeabilität der tierischen XL. 481.
Merkmale zur Unterscheidung von Gasübersättigungen physikalischer und chemischer Natur XLII. 120.
Merkurichlorid und Doppelsalze, toxischer Wert XL. 377.
Merkurihaloide, Dissociation ders. XLI. 709.
Messen sehr tiefer Temperaturen XLI. 753.
Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässerigen Lösungen und die Existenz komplexer Ionen XL. 689, 737.
— des inneren Widerstandes galvanischer Zellen XLI. 501.
Messungen der magnetischen Drehung der Polarisationsebene in verflüssigten Gasen bei Atmosphärendruck I. XLI. 751.
— und Berechnungen betreffs der für das Volum des Quecksilbermeniskus bei Standardgasmanometern anzubringenden Korrektion XLII. 114.
Metallammoniakverbindungen in wässeriger Lösung. IV. Der Einfluss der Temperatur auf die Dissociation des Cupriammoniumsulfats XL. 638.
— — — — das Absorptionsvermögen verdünnter Lösungen von Alkalisalzen XL. 510; von Erdalkalisalzen XL. 512.
Metalle, Ausdehnung bei höheren Temperaturen XL. 114.
— Bemerkung über die Amalgampotentiale und über die Einatomigkeit in Quecksilber gelöster XLI. 399.
— in Cyanidlösungen, elektromotorische Kraft ders. XLI. 123.
— — geschmolzenen Salzen, elektromotorische Kräfte zwischen dens. XLI. 112.
— und nicht-wässerige Lösungen ihrer Salze, Potentialdifferenzen zwischen dens. II. XLI. 118.
Metallnitrate, Absorptionsspektren ders. I. XLII. 245.
Metaphosphorsäure, Geschwindigkeit der Hydratation ders. XLI. 375.
— Hydratationsgeschwindigkeit ders. XL. 758.
Metastabiler Zustand übersättigter Natriumsulfatlösungen, Grenze dess. XLII. 378.
Methan, langsame Oxydation dess. bei niedrigen Temperaturen XLII. 245.
— Acetylen und Äthylen, Bestimmung der Dissociations- und der Verbrennungswärme ders. XLI. 381.

Hosted by Google

Methode der Arsenbestimmung XLII. 122.
— zur Berechnung von Löslichkeiten und Gleichgewichtskonstanten chemischer Reaktionen; vorläufige Mitteilung über eine XLI. 28.
— — Bestimmung der hydrolytischen Dissociation XL. 507.
— für die genaue Bestimmung der Siedepunktserhöhung XLI. 750.
— zur Messung von Ionengeschwindigkeiten in wässeriger Lösung XL. 509.
— — — des Teilungsverhältnisses einer Base zwischen zwei Säuren XLII. 244.
— — quantitativen Trennung von Nickel und Kobalt XLI. 242.
— — — — — — — Zink XLI. 638.
Methoden zur Bestimmung der Lösungswärme beim Sättigungspunkt XLI. 96.
Methylacetat und Saccharose, gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure auf dies. XLII. 378.
Methyl- u. Äthylester der Dipyromucylweinsäure XL. 509.
Methylhexylcarbinol und Isobutylalkohol, Einfluss ders. auf Weinsäureäthylester XL. 510.
Mikromanometer, Untersuchungen mit dems. XLII. 250.
Mikroskop, seine Optik, Geschichte und Anwendung XLI. 249.
Minimum des Siedepunkts u. Zusammensetzung des Dampfes XL. 375.
Mischkrystalle aus Kupfer- und Zinksulfat XLI. 373.
— Spaltung wasserhaltiger XL. 561; XLII. 597.
— aus Silberchlorat und Natriumchlorat und ihre Lösungen XLII. 510.
— von Thalliumnitrat und Thalliumjodid, Bildung ders. XLI. 750.
Mitteilung über einige modifizierte Formen physikalisch-chemischer Messapparate XL. 506.
— — eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten, Nachtrag zur vorläufigen XLII. 110.
Modifikation des Landsbergerschen Apparates zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung XLI. 236.
Moduln, Gesetz ders. XLII. 121.
— thermochemische XLII. 121.
Mohr, Friedrich, und Entwicklung unserer Naturanschauung im XIX. Jahrhundert XLI. 756.
Molekularattraktion und Strahlung, Zusammenhang zwischen dens. XLI. 750.
Molekulargewicht der Nitrosoaryle XLI. 637.
Molekulargewichte einiger Kohlenstoffverbindungen in konzentrierten Lösungen in kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln XLI. 381.
Molekulargewichte einiger Salze in Aceton XLI. 375.
Molekulargewichtsbestimmung des Ozons XLI. 233.
— flüchtiger Substanzen mit der ebullioskopischen Methode XLI. 107.
Molekulargewichtsbestimmungen, Nitrile als Lösungsmittel für dies. XLI. 502.
Molekulargrössen, Beiträge zur Bestimmung V. XL. 129.
Molekularkomplexität der Essigsäure in Chloroformlösung XLII. 244.
Molekularzustand von Jodkalium in Phenol XLI. 346.
Molybdän und seine Oxyde, Einwirkung von Wasserdampf, bezw. Gemischen von Wasserdampf und Wasserstoff auf dies. XLII. 124.
Molybdänoxyd, das blaue XLII. 118.
Molybdänsäure und Molybdate, Einfluss ders. auf die spezifische Drehung von Malaten XLI. 510.
Molybdate und Molybdänsäure, Einfluss ders. auf die spezifische Drehung von Malaten XLI. 510.
— — Wolframate, Einwirkung ders. auf die spezifische Drehung von weinsauren Salzen XLI. 237.
Monocalciumaluminat, krystallinisches XLII. 119.
Monographien über angewandte Elektrochemie I. XLI. 254.
Multipler Punkt, die fundamentale Gleichung von dems. XL. 505.
Myriotonie als osmotische Masseinheit XLII. 377.

$Na_2SO_4 . 10 H_2O$, freiwillige Krystallisation dieses Hydrates aus übersättigten Natriumsulfatlösungen; Bemerkungen über die Grenze des metastabilen Zustandes XLII. 378.
Nachtrag zur vorläufigen Mitteilung über eine Methode zur Berechnung von Löslichkeiten XLII. 110.
Nadir der Temperatur XL. 115.
Natrium und Kalium, Amalgame ders. XLI. 505.
Natriumbitartrat, Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die spezifische Drehung dess. XLI. 638.
Natriumchlorat und Silberchlorat, Mischkrystalle aus dens. und ihre Lösungen XLII. 510.
Natriumchlorid und Natriumsulfat, Löslichkeit von Mischungen ders. XLI. 375.
Natriumchromat, ein neues Hydrat des neutralen XLI. 241.

Hosted by Google

Natrium- und Kaliumhydrat in Glycerinlösung, elektrisches Leitvermögen dess. XLI. 113.
Natriumkupfersulfat, Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse dess. XLII. 1.
Natriumsulfat, Heptahydrat dess. XLII. 379.
— Einfluss dess. auf den Dampfdruck von wässerigen Ammoniaklösungen XL. 508.
— in wässeriger Lösung, Verhalten dess. XLII. 202.
— und Natriumchlorid, Löslichkeit von Mischungen ders. XLI. 375.
Natriumsuperoxyd, Eigenschaften dess. XLII. 713.
Natriumsuperoxydhydrate, Darstellungsweise ders. XLII. 730.
Natur der Kadmiumamalgame und ihr elektromotorisches Verhalten XLI. 641.
— — Kraft und des Stoffes XLI. 758.
— des Quecksilberjodids in Lösung XLI. 378.
Naturlehre XLI. 128.
Naturwissenschaften und Medizin, Mitteilungen zur Geschichte ders. XLI. 755.
Nebenreaktionen bei der Elektrolyse XLII. 120.
Negative und positive Halogenionen XLI. 378.
Negativer Druck und osmotischer Druck, Beziehung zwischen dens. XLII. 353.
Neodym- und Praseodymnitrid, Existenz ders. XLII. 122.
Neubestimmung des Atomgewichts von Lanthan XLII. 505.
Neuere Kühlmaschinen, ihre Konstruktion, Wirkungsweise und industrielle Verwertung. 3. Aufl. XL. 125.
Neunter Jahresbericht der Atomgewichtskommission. Im Jahre 1901 veröffentlichte Bestimmungen XLI. 379.
Nichtelektrolyte, spezifische Wärme von Lösungen ders. XL. 118.
Nickel, reduziertes, Wirkung dess. auf Acetylen XLI. 506.
— und Kobalt, Methode zur quantitativen Trennung ders. XLI. 242.
— — Zink, Methode zur quantitativen Trennung ders. XLI. 638.
Nickelarseniate, ammoniakalische XLII. 121.
Nickel- und Kobaltjodat XLI. 630.
Nickelkohlenoxyd, chemische Dynamik dess. XL. 1.
Nickelselenide XLII. 119.
Nitrate, Studien wässeriger Lösungen ders. XL. 112.
Nitrierung des Nitrobenzols XLI. 746.
Nitrile, Dielektrizitätskonstanten ders. XLI. 118.
— als Lösungsmittel für Molekulargewichtsbestimmungen XLI. 502.
Nitrilosulfate XLII. 711.
Nitrit und Kaliumcyanid, Explosivität eines Gemisches ders. XLI. 747.
Nitrobenzol, Nitrierung dess. XLI. 746.
Nitrosoaryle, Molekulargewicht ders. XLI. 637.
Nomenklatur der Varianz XLII. 509.
Normalelement, eine hermetisch geschlossene Form des Clarkschen XLI. 120.
Normalelemente, Thermodynamik ders. II. III. XLI. 750.
Notions fondamentales de chimie organique XLII. 512.
Nullpunkt, absoluter, des hundertteiligen Thermometers XLII. 626.

Oberflächenspannung an der Berührungsfläche zweier Flüssigkeiten XLII. 640.
— des Wassers oberhalb 100° XL. 117.
— und Dichte flüssiger Luft XLI. 381.
Oberflächenspannungen, Tropfenzähler zur Messung ders. XLII. 382.
Oeuvres complètes de Marignac XLII. 255.
— scientifiques de Gustave Robin XL. 126.
Optisch-aktive Dimethoxybernsteinsäure und ihre Derivate XL. 511.
— — Verbindungen, Einfluss des Lösungsmittels auf die Drehung ders. XL. 510. 512.
Organisch-chemische Laboratorien, Arbeitsmethoden für dies. XLI. 384.
Organische Chemie, Lehrbuch ders. II. Band, II. Teil, 1. Abt. XLI. 254.
— Flüssigkeiten, Polymerisation ders. XLII. 379.
Orthoklas und Albit, Bildungsverhältnisse ders. XLII. 567.
Osmose der Flüssigkeiten durch eine Schweinsblasemembran XLII. 127.
Osmotischen Druck, Herstellung von Zellen zur Messung hoher XLII. 508.
— Masseinheit, Myriotonie, als XLII. 377.
— Membranen, Herstellung durch Elektrolyse XL. 505.
Osmotischer Druck einer Lösung von merklich variabler Dichte XLII. 584.
— — und negativer Druck, Beziehung zwischen dens. XLII. 353.
— — — Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften, zugleich Lehrbuch physikalisch-chemischer Methoden I. XLI. 243.
Outlines of Electrochemistry XL. 126.

Oxalsäure und Brom, Geschwindigkeit und Natur der Reaktion zwischen dens. XLI. 544.
Oxydation von Alkohol und Aldehyd XLII. 343.
— — Chinin durch Chromsäure XLI. 1.
— — Ferrolösungen durch freien Sauerstoff XLI. 382.
— der schwefligen Säure zu Dithionsäure durch Metalloxyde XLI. 506.
— von Zinnchlorürlösungen durch freien Sauerstoff XL. 113.
Oxyhämoglobin, anomale Dispersion dess. XLI. 113.
Ozon, Bildung dess. durch elektrische Entladungen XLII. 376.
— Molekulargewichtsbestimmung dess. XLI. 233.
— quantitative Bestimmung dess. XLI. 236.

Paraffine, Dielektrizitätskonstante ders. XLI. 500.
Periodische Kontaktkatalyse XLII. 601.
Periodisches Gesetz, mathematischer Ausdruck dess. XLI. 382.
— — von Mendelejeff, einige Schwierigkeiten bei Anwendung dess. XLI. 107.
— System XLII. 506.
— — der Elemente u. die Eigenschaften anorganischer Verbindungen XL. 110; XLI. 371.
Permeabilität der tierischen Membranen XL. 481.
Peroxyacetat und Peroxysulfat des Silbers VI. XLI. 746.
Peroxysulfat und Peroxyacetat des Silbers VI. XLI. 746.
ψ-Fläche von van der Waals, Kenntnis XLI. 751; XLII. 251.
Phasen, synthetische Analyse fester XLII. 509.
Phasenlehre und Potentialsprung zwischen einer Elektrode, welche aus zwei Metallen besteht, und einem Elektrolyt, der die Salze dieser Metalle enthält XLII. 225.
Phasenregel XL. 505.
Phasenregelklassifikation und die analytische Chemie XLII. 509.
Phenol, Molekularzustand von Jodkalium in dems. XLI. 346.
— u. Salzsäure, Gefrierpunktskurve wässeriger Lösungen XL. 372.
— Wasser u. Aceton, Dampfdrucke im System XL. 440; XLI. 331.
— — — Salzsäure XL. 373.
Phenole in Benzol und anderen indifferenten Lösungsmitteln, Beziehungen zwischen der Reaktion von Kolbe und dem kryoskopischen Verhalten ders. XLI. 109.
Phenollösungen, Regelmässigkeiten beim Destillieren verdünnter wässeriger XLI. 232.
Phosphor, Entflammungstemperatur dess. XLI. 749.
— Studien über die Säuren dess. XL. 758.
Phosphorescenz von langer Dauer, speziell der der Erdalkalisulfide, Versuch einer Theorie ders. XLII. 248.
Phosphorige Säure, Kaliumpersulfat und Jodwasserstoff, Reaktion zwischen dens. Ein Modell für Übertragungskatalyse. XLI. 565.
Phosphoroxychlorid als Lösungsmittel in der Kryoskopie XL. 756.
Phosphorsäure, Verhalten ders. in Gegenwart gesättigter Lösungen von Calciumbikarbonat XLII. 116.
Photochemische Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, ein Beitrag zur Kenntnis der Sensibilatorenwirkung XLI. 632.
Photographie und Reproduktionstechnik, Jahrbuch über dies. für das Jahr 1902 XLII. 254.
Photometrie ultravioletter Strahlen, Anwendung des photoelektrischen Stromes XL. 751.
Phtalsäure- und Bernsteinsäureanhydrid in ihrem Verhalten gegenüber Wasser XLI. 353.
Physical Chemistry, elements of XLI. 243, 757.
Physik, Koppes, Anfangsgründe ders. XLI. 127.
— Fortschritte ders. im J. 1899. Zweite Abteilung, Physik des Äthers. — Dritte Abteilung, kosmische Physik XLI. 126.
— — — — — 1902. Halbmonatliches Litteraturverzeichnis XLI. 126.
Physikalisch-chemische Messapparate, Mitteilung über einige modifizierte Formen ders. XL. 506.
Physikalische Anatomie, Einführung in dies. XLI. 256.
— Chemie für Anfänger. 2. Aufl. XL. 125.
— — der Zelle und der Gewebe XLII. 252.
— Formelsammlung XLI. 250.
— Reaktionen und das Massenwirkungsgesetz XL. 372.
Physiologische Chemie, Bedeutung der Ionentheorie für dies. XLI. 252.
Pinen, Kampher, Limonen, Karven, magnetische Drehung von Ringverbindungen ders. und einige ihrer Derivate XLI. 508.
Piperin, Kolloide Form dess. mit be-

sonderer Rücksicht auf dessen Refraktion u. Dispersion XL. 508.
Piperidinreihe, Stereochemie ders. XLI. 630.
Platin, Kobalt und Eisen, Einwirkung ders. auf Acetylen und Äthylen XLII. 116.
Platinjodid XLI. 112.
Platinwiderstände und Petrolätherthermometer, Untersuchung über XL. 750.
Polarisation in elektrolytischen Zellen bei sehr geringen Stromdichten, elektromotorische Kraft ders. XLI. 119.
— und innerer Widerstand von elektrolytischen Zellen XLI. 122.
Polarisationsmikroskop, Anleitung zum Gebrauche dess. XL. 256.
Polyjodide, Existenz ders. in Nitrobenzollösung I. XLII. 244.
Polymerisation einiger anorganischer Chloranhydride nach Prof. Oddo XLI. 108.
— organischer Flüssigkeiten XLII. 379.
Positive und negative Halogenionen XLI. 378.
Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nichtwässerigen Lösungen ihrer Salze II. XLI. 118.
Potentialsprung und Phasenlehre zwischen einer Elektrode, welche aus zwei Metallen besteht, und einem Elektrolyt, der die Salze dieser Metalle enthält XLII. 225.
Praseodym- und Neodymnitrid, Existenz ders. XLII. 122.
Projektionsmikroskop, Apparat für scharfe Einstellung dess. XLII. 250.
Pseudo- oder kolloidale Lösungen, Grösse der Teilchen in dens. XLI. 748.
Pyridin, Verdampfungswärme XL. 116.

Qualitative Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Ionen, Grundriss ders. XLI. 124.
Qualitative Chemistry for studies of water solution and Mass action, first book in XLI. 384.
Quarz, Schmelzen dess. im elektrischen Ofen XLII. 711.
Quecksilber, Strahlung dess. im magnetischen Felde XLI. 242.
— über die zusammengesetzten Triplets im Linienspektrum dess. XLI. 117.
Quecksilberchlorür, Zersetzung dess. durch gelöste Chloride XL. 385.
Quecksilberjodid in Lösung, Natur dess. XLI. 378.
— und Silberjodid, Verhalten von Gemischen ders. XLI. 749.
Quecksilbermeniskus bei Standardgasmanometern, Messungen und Berechnungen betreffs der anzubringenden Korrektion für das Volum ders. XLII. 114.
Quecksilberoxyd, über die Identität des gelben und roten XLII. 248.
— Löslichkeit des roten und gelben, und seine Dissociation XLII. 155.
Quecksilberspektren XLI. 117.

Radioaktive Stoffe XLI. 636. 638.
— — Einwirkung ders. auf das Leuchten von Gasen XLI. 101.
— Substanzen, Einwirkung von Kathodenstrahlen auf dies. XLI. 234.
— — und deren Strahlen XLII. 256.
Radioaktives Baryum, künstliches XLII. 117.
— Blei XLI. 235, 634.
Radioaktivität, induzierte XLI. 112.
— der Thoriumverbindungen. Eine Untersuchung der radioaktiven Emanation XLI. 507.
— die Ursache und Natur ders. I XLII. 81, II XLII. 174.
Radium, Spektrum dess. XLI. 117; XLII. 116.
Radiumhaltiges Baryum, Atomgewicht dess. XLII. 118.
Reaktion von Kolbe und kryoskopisches Verhalten der Phenole in Benzol und anderen indifferenten Lösungsmitteln, Beziehungen zwischen dens. XLI. 109.
— zwischen Äthylalkohol und Salzsäure XL. 507.
— — Brom und Oxalsäure, Geschwindigkeit und Natur ders. XLI. 544.
— — Chlor und Ammoniak XLI. 378.
— — Chloroform und Kaliumhydroxyd XL. 114.
— — Kaliumpersulfat, Jodwasserstoff und phosphoriger Säure. Ein Modell für Übertragungskatalyse XLI. 565.
— zwischen Schwefelwasserstoff und Arsensäure XLII. 510.
— Kenntnis der Friedel-Craftsschen XLI. 745.
Reaktionen, Hemmung chemischer XLII. 511.
— Geschwindigkeit chemischer XL. 506.
— zwischen sauren und basischen Amiden in flüssigem Ammoniak XLII. 511.
— katalytische XLI. 370.
— Physikalische, und das Massenwirkungsgesetz XL. 372.
— sekundäre, bei der Elektrolyse XLI. 122.

Hosted by Google

Reaktionsgeschwindigkeit, Theorie der chemischen XL. 498; XLI. 62.
— in organischen Lösungsmitteln. Die Spaltung von Chlor- und Bromessigsäure durch verschiedene Basen in Lösungen verschiedener Alkohole XL. 758.
— u. Gleichgewicht XL. 376.
Reduktion des Anhydrids der Wolframsäure mit Zink XLI. 505
— von Kupfer durch Lösungen von Ferrosalzen XLI. 372.
Reduktionspotential der Aldehyde XLI. 636.
Regelmässigkeiten beim Destillieren verdünnter wässeriger Phenollösungen XLI. 232.
Reibung in kontinuierlichen Massensystemen, mechanische Theorie ders. XLI. 512.
Reindarstellung des Antimonwasserstoffs XLI. 509.
Reproduktionstechnik und Photographie, Jahrb. über dies. für das Jahr 1902 XLII. 254.
Reststrom bei galvanischer Polarisation, betrachtet als ein Diffusionsproblem XLII. 385.
Revision einiger sich auf Benzol beziehender thermischer Daten XL. 114.
Ringsystem des Benzols XLI. 234.
Rohrzucker, optisches Drehungsvermögen des in Pyridin gelösten XLI. 382.
— Einfluss. dess. auf die Leitfähigkeiten von Lösungen von *KCl*. *HCl* u. *KOH*, mit dem Nachweis der Salzbildung im letzten Fall XL. 509.
— Inversion dess. XLI. 239, 636.
Rotationsdispersion der spontan aktiven Körper XLI. 161.
Rüdorffs Grundriss der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. I. Teil. XLI. 253.

Saccharobiosen, Alkohole und Hexosen, magnetische Drehung einiger polyhydrischer XLI. 507.
Saccharose und Methylacetat, gleichzeitige Einwirkung von Salzsäure auf dies. XLII. 378.
Salpetersäure, reine, Einwirkung ders. auf die drei Toluylsäuren und einige ihrer Derivate XLI. 751.
Salzbäder, Einfluss ders. auf das Gewicht des Körpers XLI. 115.
Salzbildung zwischen Rohrzucker und Kalilauge XL. 509.
Salze in Aceton, Molekulargewichte einiger XLI. 375.
Salze anorganische, Löslichkeitsbeeinflussungen durch dies. XLII. 705.
— zur Kenntnis der Lösungen anorganischer in Wasser XL. 185.
Salzgemenge mit einem gemeinsamen Ion, Löslichkeit eines XLII. 116.
Salzlösungen mit zweierlei Kochpunkt und damit zusammenhängende Erscheinungen XLII. 251.
— Lösungsvermögen für Ammoniak nach Messungen seines Partialdruckes I. XL. 84.
Salzsäure, gleichzeitige Einwirkung ders. auf Saccharose und Methylacetat XLII. 378.
— Reaktion mit Äthylalkohol XL. 507.
— u. Phenol, Gefrierpunktskurve wässeriger Lösungen XL. 373.
— Wasser und Phenol XL. 373.
Samarium und Gadolinium, Spektren ders. XLII. 123.
Samariumkarbid XLII. 123.
Saponinschaum XLII. 612.
Sauerstoff, Aktivierung dess.: Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe XLI. 634.
— basische Eigenschaften dess. XLI. 63, 638.
— Oxydation von Ferrolösungen durch freien XLI. 382.
— Verbindung dess. mit Wasserstoff XLII. 127.
— Schwefel und Selen, Serienspektren ders. XLI. 117.
Saure Natur des Acetylens XL. 535.
Säureamide, Hydrolyse ders. XLI. 116.
— echte, und sogenannte Isoamide, Kenntnis ders. XLI. 634.
Säuren, Demonstration der relativen Stärke ders. XLI. 744.
— Einfluss ders. auf die Löslichkeit von Salzen mit gleichnamigem Ion XLII. 246.
— organische, Einwirkung ders. auf metallisches Antimon XLI. 129.
— Beitrag zur Kenntnis einiger anorganischer XL. 754.
Scheidung des Arsens XLI. 232.
Scheikundig Jaarboekje voor Nederland, Belgie en Nederl. Indie 1902. 3. Jaargang XLI. 244.
Schmelzpunkt des Chloralhydrats XL. 376.
— — Formylphenylessigesters XL. 372.
— für den chemisch-homogenen Stoff aus Messungen an der Isobare der Volume in der Nähe des Schmelzpunktes, Extrapolation dess. XLII. 75.
Schmelzpunkte von Kupfer, Silber und Gold XLII. 617.

Schmelztemperatur und Ausdehnungskoëffizient der einfachen Metalle, Beziehung zwischen dens. XLII. 126.
„Schwarze“ Körper, der elektrisch geglühte XL. 640.
Schwefel, der amorphe XLII. 469.
— Einfluss des amorphen auf den Gefrierpunkt des flüssigen Schwefels XLII. 469.
— Selen und Sauerstoff, Serienspektren ders. XLI. 117.
Schwefeldioxyd in wässerigen Salzlösungen, Löslichkeit dess. und seine Wechselwirkung mit den Salzen XLI. 458.
— Verbindungen dess. mit Salzen XLII. 432.
Schwefelmolekel, Dissociation ders. XLI. 632.
Schwefelsäure und ihre Fabrikation nach dem Kontaktverfahren XLI. 639.
— wasserfreie Einwirkung ders. auf trockenes Kaliumpersulfat XLI. 238.
Schwefelsäureanhydrid und Dischwefelsäureanhydrid XL. 757.
Schwefelwasserstoff, Dissociationsvermögen dess. XLI. 372.
Schweflige Säure, Oxydation ders. zu Dithionsäure durch Metalloxyde XLI. 506.
Schwere und Druck, Einfluss ders. auf elektrolytische Erscheinungen XLI. 121.
Seifenlösungen XLI. 752.
Sekundäre Reaktionen bei der Elektrolyse XLI. 122.
Selen, allotrope Formen dess. XL. 374.
— Sauerstoff und Schwefel, Serienspektren ders. XLI. 117.
Selenkadmium XLII. 123.
Selen- und tellursaure Salze, Isomorphie ders. XLI. 371.
Sichtbare und unsichtbare Bewegungen XLII. 254.
Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs XL. 115.
Siedepunkte von Gemischen von Chloral und Wasser XL. 376.
— von Zink und Kadmium XLII. 118.
— und Dampfdrucke gemischter Flüssigkeiten XLII. 712.
— Gefrierpunkte und Löslichkeit, Zusammenhang zwischen dens. XLII. 481.
Siedepunktserhöhung, Methode für die genaue Bestimmung ders. XLI. 750.
Siedepunktskurve für Mischungen von Äthylalkohol u. Wasser XL. 372.
Siedepunktsminima u. Zusammensetzung des Dampfes XL. 375.
Siedetemperaturen einiger flüssiger organischer Körper XLII. 377.
Silber, Verbindung dess. mit Sauerstoff, anfänglicher Verlauf chemischer Umsetzung XLII. 124.
— und Kohlenoxyd XLII. 124.
— — Kupfer, Cyanverbindungen ders. in der Gewichtsanalyse XLI. 240.
— — Wasserstoff XLII. 125.
— Gold und Kupfer, Schmelzpunkte ders. XLII. 617.
Silberchlorat und Natriumchlorat, Mischkrystalle aus dens. und ihre Lösungen XLII. 510.
Silberionen, Apparat zur Bestimmung der relativen Geschwindigkeit von Ionen nebst einigen Resultaten für dies. XLI. 374.
Silberjodid und Quecksilberjodid, Verhalten von Gemischen ders. XLI. 749.
Silberoxyd, Einwirkung von Hydroperoxyd auf dass. XLI. 235.
— basische Energie dess. in wässeriger Lösung XL. 755.
Silicium, Notiz über das Spektrum dess. XLI. 117.
Spaltbarkeit, Härte in Verbindung mit ders. bei Mineralien XLII. 115.
Spaltung wasserhaltiger Mischkrystalle XL. 561; XLII. 597.
Spannungskoëffizient von reinem Wasserstoff zwischen 0 und 100° XLI. 753.
Spezifische Wärme der Legierungen XLI. 113.
— — von Lösungen, die keine Elektrolyte sind II. XL. 118.
— Wärmen der Gase XL. 504.
Spektra, über die durch Dissociation des Wasserdampfes hervorgebrachten und die Existenz dunkler Linien in dens. XLII. 709.
— des Wasserstoffs und einiger seiner Verbindungen XLI. 381.
Spektrallampen IV. XL. 465.
Spektren der seltenen Erden XLII. 118.
— mancher Gase, Einfluss gewisser Verunreinigungen auf dies. XLI. 117.
— von Samarium und Gadolinium XLII. 123.
— des Sauerstoffs, Schwefels und Selens XLI. 117.
Spektrophotometrische Untersuchung der Hydrolyse verd. Eisenchloridlösungen XL. 111.
Spektroskopische Studien XLII. 709.
Spektrum, Argon-, über das rote Ende des roten XLI. 117.
— des Galliums, eine Bestimmung der Wellenlängen der Hauptlinien in dems. XLI. 117.

Hosted by Google

Spektrum der flüchtigen Gase der atmosphärischen Luft, welche bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs nicht kondensiert werden XL. 115
— — am wenigsten flüchtigen Gase der Atmosphäre XL. 116.
— Linien-, des Quecksilbers, zusammengesetzte Triplets im XLI. 117.
— des Radiums XLI. 117; XLII. 116.
— — Siliciums, Notiz über dass. XLI. 117.
— Wasserstoff-, Einfluss des Druckes auf die Wellenlängen der Linien dess. XLI. 117.
— des Wasserstoffs jenseits der Wellenlänge 185 $\mu\mu$, ein zweites XLI. 117.
Stahl, elektrischer Leitungswiderstand XL. 535.
— thermoelektrisches Verhalten dess. XLII. 117.
— Zinn und Gips vom physikalisch-chemischen Standpunkt XLI. 249.
Stärkehydrolyse, Geschwindigkeit ders. durch die Diastase, nebst einigen Bemerkungen über die Enzymwirkung. XLII. 243.
Statik und chemische Dynamik unter dem Einfluss des Lichtes XLII. 257.
Stellung des Indiums im Systeme der Elemente. XLII. 126.
Stereochemie der Piperidinreihe XLI. 630.
Stereoisomere Kobaltverbindungen XLI. 240.
Stereoisomere, fraktionierte Veresterung und Verseifung ders. XLI. 232.
Stickstoff, direkte Verbindung dess. mit den Metallen der seltenen Erden. XLII. 122.
Stickstoffdioxyddämpfe, elektrische Leitfähigkeit ders. XLI. 114.
Stoffe, radioaktive XLI. 636. 638.
Stoff- und Energiewechsel im menschlichen Körper, Ergebnis der Versuche über dens. XLI. 511.
Strahlung des Quecksilbers im magnetischen Felde XLI. 242.
— des Urans XLI 502.
— und Molekularattraktion, Zusammenhang zwischen dens. XLI. 750.
Strahlungsgesetze von Boltzmann und Wien XLII. 249.
Struktur der Atome, Anwendungen der J. J. Thomsonschen Ergebnisse über dies. auf die Chemie XLI. 498.
Studien über die Inversion XLI. 407.
— — — Löslichkeit der Salze XLI, 509. 630.
Studien über Lösungen von Zinnsalzen XL. 113.
— — die Säuren des Phosphors. I Hydrationsgeschwindigkeit der Metaphosphorsäure XL. 758.
— — Urannitrat XLII. 126.
Substanzen, physikalischer Zustand von in Gelatine gebildeten wasserunlöslichen XLI. 747.
Substitution von Halogen durch Oxyalkyl in einigen organischen Nitrohalogenverbindungen, Geschwindigkeit ders. XLII. 246.
Sulfamid aus Ammoniumamidosulfit, Darstellung ders. XLII. 245.
Sulfate, Studium wässeriger Lösungen ders. XL. 112.
Sulfimid, über das sogenannte XLI. 635.
Sulfomonopersäure XLI. 235.
Sulfon- und Karbonsäureester, Verseifung ders. XLI. 52.
Sulfurylchlorid, Hydrat dess., und seine unveränderte Löslichkeit in Wasser XL. 755.
Superoxyde des Eisens und die katalytische Wirkung der Eisensalze XLI. 631.
Susceptibilität, magnetische molekulare, von Salzen der Eisengruppe XLI. 119.
Synthese von Alkyltrikarballylsäuren. XLI. 506.
— — Ammoniak durch Elektrizität XLII. 376.
Synthetische Analyse fester Phasen. XLII. 509.
— Bildung von Ammoniak XLI. 510.
— Wirkung der Hefemaltase XLI. 637.
System: Wasser, Phenol u. Salzsäure. XL. 373.

Tartrate in Glycerin, optisches Drehungsvermögen gewisser XLI. 379.
Teaching of Chemistry and Physics XLII. 255.
Technologie, Katechismus der chemischen XLI. 758.
Teerkohlenwasserstoffe, feste, Unterscheidung ders. auf mikrochemischem Wege. XLI. 753.
Teilungsverhältnis einer Base zwischen zwei Säuren, Methode zur Messung ders. XLII. 244.
Telegraphie, drahtlose, durch Wasser u. Luft XL. 384.
Tellur, Atomgew. dess. und das Diphenyltellurid XLI. 233.
— Untersuchungen über das Atomgewicht dess. XLI. 637.
— und Antimon, Legierungen ders. XLI. 376

Tellur und Blei, Legierungen ders. XLI. 376.
Tellur- und selensaure Salze, Isomorphie ders. XLI. 371.
Tellursäure und Allotellursäure. XLI. 509.
Temperatur der Acetylenflamme XL. 117.
— Nadir ders. XL. 115.
— der maximalen Dichte wässeriger Lösungen von Chlorammonium und von Brom- und Jodlithium XLI. 504.
Temperaturen, Dissociation gewisser Säuren, Basen und Salze bei verschiedenen XLI. 374.
— Messen sehr tiefer XLI. 753.
Temperaturregulator, automatischer XL. 506.
Textbook of Inorganic Chemistry XLI. 243.
Thalliumchlorobromide XLII. 123. 713.
Thalliumjodid und Thalliumnitrat, Bildung von Mischkrystallen ders. XLI. 750.
Thalliumnitrat und Thalliumjodid, Bildung von Mischkrystallen ders. XLI. 750.
Thallosulfate XLII. 375.
Theorem, ein, von Le Chatelier XL. 505.
— — — Roozeboom XL. 505.
— von van der Waals XL. 505.
Théorie analytique de la chaleur mise en harmonie avec la thermodynamique et avec la théorie mécanique de la lumière I. XL. 128.
Theorie der elektrolytischen Dissociation im Lichte neuerlich festgestellter Thatsachen XL. 377.
Theorie des gaz, leçons XL. 389.
Theorie der elektrolytischen Dissociation XLI. 640.
— — — — und augenblicklich verlaufende chemische Reaktionen XLI. 499.
— der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes. II. XLII, 68.
— der Katalyse XLI. 232.
— der Lösungen, Zahlenbeispiel zur neueren XLII. 59.
— der verdünnten Lösungen, Entwurf einer erweiterten XLI. 257.
— der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit XL. 498. XLI. 62.
— — Strahlung und das zweite Gesetz der Thermodynamik XLII. 249.
— und Zustandsgleichung der cyklischen Bewegung XLII. 249.
Thermochemische Bezeichnungsweise XLII. 710.
Thermochemische Moduln XLII. 121.
Thermodynamik, zweiter Hauptsatz XL. 750.
— der Normalelemente II. XLI. 750. III. XLI. 750.
— der Volta'schen Zelle XLI. 123.
— und Dissociationstheorie binärer Elektrolyte XLI. 212.
— und Kinetik der Körper XL. 382.
— das zweite Gesetz ders. und die Theorie der Strahlung XLII. 249.
Thermodynamique et chimie XL. 381.
Thermodynamische Notizen: Revision einiger sich auf Benzol beziehender thermischer Daten XL. 114.
Thermodynamisches Modell für eine der van der Waalsschen Gleichung gehorchende Substanz XL. 504.
Thermoelektrisches Verhalten des Stahls XLII. 117.
Thermostat, elektrisch geheizter u. kontrollierter XL. 505.
Thorium, Existenz eines neuen mit dems. associierten Elementes XLI. 378.
Thoriumhydrür und Thoriumnitrid, Zusammensetzung ders. XLII. 713.
Thoriumnitrid und Thoriumhydrür XLII. 713.
Thoriumverbindungen, Radioaktivität ders., eine Untersuchung der radioaktiven Emanation XLI. 507.
Toluylsäuren und einige ihrer Derivate, Einwirkung von reiner Salpetersäure auf die drei XLI. 751.
Tonometrie XL. 384.
Toxischer Wert des Merkurichlorids u. seiner Doppelsalze XL. 377.
Travaux du Congrès International de Physique T. IV. XLI. 640.
Trennung der Amylalkohole des Fuselöles I. II. XLI. 233.
— — am wenigsten flüchtigen Gase der Atmosphäre XL. 116.
Triboluminescenz XLI. 241.
Tricalciumphosphat, Löslichkeit dess. in Bodenwässern bei Gegenwart von Kohlensäure XLI. 504.
Trichlorotriaquochrom, Existenz dess. XLI. 632.
Trimethylen, Umwandlung dess. in Propylen XLI. 735.
Tropfenzähler zur Messung von Oberflächenspannungen XLII. 382.

Über den photoelektrischen Effekt in der Nähe des Funkenpotentials XL. 751.
— die Gestalt der empirischen Isothermen eines binären Gemisches XLII. 250.

Hosted by Google

Über die Identität des gelben und des roten Quecksilberoxyds XLII. 248.
— das sogenannte Sulfimid XLI. 635.
— den Ursprung und die gegenseitige Beziehung der Krystallformen XLII. 512.
— das Verhalten von Natriumsulfat in wässeriger Lösung XLII. 202.
— — das Zurückdrängen der Ionisation von *NaOH*-, Na_2CO_3- und $NaHCO_3$-Lösungen durch Zufügen von *NaCl* XLII. 250.
— einige komplexe Verbindungen der Uransäure XLI. 637.
Überführungszahl in sehr verdünnten Lösungen XL. 751.
Übertragungskatalyse, Reaktion zwischen Kaliumpersulfat, Jodwasserstoff und phosphoriger Säure. Ein Modell für dies. XLI. 565.
Umwandlung des Trimethylens in Propylen XLI. 735.
Umwandlungstemperaturen, Bestimmung ders. XL. 373.
Unregelmässigkeiten des Kadmiumnormalelementes XLII. 249.
Unterricht, elektrochemischer XLI. 114.
Unterscheidung fester Teerkohlenwasserstoffe auf mikrochemischem Wege XLI. 753.
Untersuchung der radioaktiven Emanation XLI. 507.
— über Platinwiderstände und Petrolätherthermometer XL. 750.
Untersuchungen mit dem Mikromanometer XLII. 250.
— kryokopische XLII. 122.
Untersuchungsmethoden des Deutschen Arzneibuchs, chemische XLI. 250.
Uran, Strahlung dess. XLI. 502.
— eine neue Untersuchung über das Atomgewicht dess. XLI. 380.
Urannitrat, Studien über dass. XLII. 126.
Uranooxalsäure XLI. 238.
Uransäure, über einige komplexe Verbindungen ders. XLI. 637.
Ursache der katalytischen Wirkung der Wasserstoffionen der Säuren auf hydrolytische Reaktionen XLI. 739.
Ursprung des Wasserstoffs in der Atmosphäre XLII. 120.

Vacuum, chemisches Verfahren zur Erzielung dess. XLII. 709.
Vanadin, Bogenspektrum XLI. 117.
— Zirkon und Lanthan, Bogenspektren ders. XLI. 117.
Varianz, Nomenklatur ders. XLII. 509.
Variation des elektrischen Widerstandes und dauernde Änderungen von Metalldrähten XLII. 125.
Verallgemeinerung der Clapeyronschen Gleichung XL. 505.
Verallgemeinerungen über Doppelhalogensalze XLI. 372.
Verbesserung des Apparats zur Messung der Dielektrizitätskonstante mit Hilfe elektrischer Drahtwellen XL. 635.
Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff II. XL. 510.
— — Silber mit Sauerstoff XLII. 124.
— — Wasserstoff mit Sauerstoff XLII. 127.
Verbindungen des Kohlenoxyds mit Eisen und ihre Bedeutung für die Wassergastechnik XLI. 746.
— des Schwefeldioxyds mit Salzen XLII. 432.
Verbindungsgewicht des Calciums II. XL. 746.
Verbrennungs- und Dissociationswärme des Acetylens, Äthylens und Methans, Bestimmung ders. XLI. 381.
Verdampfungswärme, verbesserte Methode zur Bestimmung ders. XL. 116.
— stickstoffhaltiger organischer Verbindungen XL. 116.
Verdampfungswärmen, vorläufige Mitteilung über eine Formel für die latenten XLI. 28.
— organischer Substanzen XLII. 712.
Vereinigung von Wasserstoff mit Chlor IV: Der Drapersche Effekt XLII. 243.
Veresterung und Verseifung, fraktionierte, von Stereoisomeren XLI. 232.
Verflüssigung eines Gemisches zweier Gase XL. 505.
— von Gasgemischen XL. 257.
— — — Bemerkungen zur Abhandlung des Herrn Caubet über dies. XLI. 43.
Vergleich der Leitfähigkeit einiger Doppelsalze mit denen der Mischungen ihrer Komponenten XL. 111.
Verhalten der drei Arabinosen im Tierkörper XLI. 241.
— von Gemischen von Quecksilberjodid und Silberjodid XLI. 749.
— der Phosphorsäure in Gegenwart gesättigter Lösungen von Calciumbikarbonat XLII. 116.
Verifizierung des Boyleschen Gesetzes XL. 114.
Verlauf des Faktors *i* als Funktion der Konzentration XLII. 115.
— und Kinetik der Reaktion zwischen Zinnchlorür und Sauerstoff XL. 113.

Hosted by Google

Vermindcrung, molekulare, der Krystallisationsgeschwindigkeit durch Zusatz von Fremdstoffen XLII. 17.
Verseifung von Karbon- und Sulfonsäureestern XLI. 52.
— und Veresterung, fraktionierte, von Stereoisomeren XLI. 232.
Versuch einer Theorie der Phosphorescenz von langer Dauer, speziell der der Erdalkalisulfide XLII. 248.
Versuche von De Heen bezüglich des kritischen Zustandes XLII. 115.
Verunreinigungen, Einfluss gewisser auf die Spektren mancher Gase XLI. 117.
Viskosität von Flüssigkeiten XLII. 640.
— des Wassers XL. 118.
— — — Einfluss des Druckes auf dies. XL. 640.
Voltameter, Genauigkeit des verbesserten XLI. 302.
Voltasche Zelle, Thermodynamik ders. XLI. 123.
Volum, relatives XLII. 509.
Volumetrische Bestimmung des Eisens und des Zinns mittels Zinnchlorür XLI. 242.
Vorlesungen über technische Mechanik. Dynamik. 2. Aufl. XLI. 511.
Vorlesungsversuche über den Grundsatz der Erhaltung des Stoffes XL. 760.
— zur Veranschaulichung verschiedener Typen von katalytischen Wirkungen XLI. 11.
Vorschlag, betr. den Gebrauch modifizierter Gleichheitszeichen in der chemischen Zeichensprache XLI. 103.
Vorträge über physikalische Chemie XL. 124.

van der Waals, Kenntnis der ψ-Fläche von dems. I. II. XLI. 751.
van der Waalssche Fläche der freien Energie für Mischungen aus zwei Substanzen, erste Falte in ders. XLI. 382.
Wachsen der Krystalle, Untersuchung mittels momentaner Photomikrographie XL. 119.
Wärme, Bemerkung zu der Clapeyron-Clausiusschen Gleichung für die latente XLII. 369.
— entwickelte, bei der Berührung von Flüssigkeiten mit Pulvern XL. 378.
— von Lösungen, spezifische III. XLII. 640.
— unterkühlten Wassers, spezifische XLII. 640.
Wärmeausdehnung und Dichte von Magnesiumchloridlösungen XLII 375.
Wärmen, spezifische, der Legierungen XLII. 376.
Wärmekapazität und Entropie XL. 374.
Wärmequelle chemischer Verbindung, die wahrscheinliche XL. 597.
Wasser in einigen Beziehungen zur Luft XLII. 193.
— Dissociationskonstante dess. und elektromotorische Kraft der Knallgaskette XLII. 50.
— Einfluss dess. auf die Bildungsgeschwindigkeit der gewöhnlichen Äther XLI. 744.
— Gefrierpunktserniedrigung dess. in konzentrierten Lösungen gewisser Elektrolyte und die Leitfähigkeit solcher Lösungen XLII. 508.
— Gefrierpunktskurve von Salzsäure und Phenol enthaltendem XL. 373.
— Oberflächenspannung oberhalb 100° XL. 117.
— Viktosität dess. XL. 118.
— u. Äthylalkohol, Siedepunktskurve für Mischungen XL. 372.
— Aceton u. Phenol II., Dampfdrucke i. System XL. 470.
— — — — Dampfdrucke im System XLI. 331.
— Phenol u. Salzsäure XL. 373.
Wasser-Chloral-Gemische, Siedepunkte XL. 376.
Wasserdampf, Absorption und Emission durch Kolloide XL. 119.
— Einwirkung dess., bezw. von Gemischen von Wasserdampf und Wasserstoff auf Molybdän und seine Oxyde XLII. 124.
Wässerige Lösungen, Studium: Jodide, Cyanide, Nitrate und Sulfate XL. 112.
Wasserstoff in der Atmosphäre, Ursprung dess. XL. 120.
— Diffusion dess. durch Palladium XL. 639.
— Einwirkung dess. auf die Arsensulfide XLII. 119.
— — — auf Wismutmonosulfür XLII. 713.
— in der Luft XLII. 711.
— Siedepunkt des flüssigen XL. 115.
— zwischen 0 und 100°, Spannungskoëffizient von reinem XLI. 753.
— Spektra dess. und einiger seiner Verbindungen XLI. 381.
— Verbindung dess. mit Sauerstoff XLII. 127.
— direkte Verbindung dess. mit den Metallen der seltenen Erden XLII. 122.

Hosted by Google

Wasserstoff, unmittelbare Verbindung dess. mit Kohlenstoff XL. 510.
— Vereinigung dess. mit Chlor. — IV. Der Drapersche Effekt XLII. 243.
— jenseits der Wellenlänge 185 $\mu\mu$, ein zweites Spektrum dess. XLI. 117.
— und Silber XLII. 125.
Wasserstoffdioxyd, Erniedrigung des Gefrierpunktes von wässerigem XLI. 375.
Wasserstoffion, antiseptische Funktion dess. XL. 513.
Wasserstoffionen der Säuren, Ursache der katalytischen Wirkung ders. auf hydrolytische Reaktionen XLI. 739.
Wasserstoffperoxyd, Kenntnis dess. XLI. 630.
— Wirkung dess. auf Kaliummetavanadat XL. 368.
Wasserstoffspektrum, das vom Zinn-, Kupfer-, Silber- etc. Metallbogen gelieferte XLI. 117.
— Einfluss des Druckes auf die Wellenlängen der Linien dess. XLI. 117.
Wasserstoffsuperoxyd, Zersetzung dess. durch verschiedene Substanzen bei hohen Temperaturen XL. 373.
Wechselstrommotoren und mehrphasige elektrische Ströme. 2. Aufl. XLI. 512.
Weinsaure Salze, Einwirkung von Molybdaten und Wolframaten auf die spezifische Drehung ders. XLI. 237.
Weinsäureäthylester, Einfluss von Isobutylalkohol u. von Methylhexylkarbinol auf XL. 510.
Weinsäureester, Einfluss von Lösungsmitteln auf das Drehungsvermögen ders. XL. 512.
Wellenlängensystem für Rhodium XLII. 709.
Weltherrin und ihr Schatten XLI. 756.
Widerstand galvanischer Zellen, Messung des inneren XLI. 501.
— Variation des elektrischen u. dauernde Änderungen von Metalldrähten XLII. 125.
— und Hallphänomen innerhalb und ausserhalb des Magnetfeldes bei Wismutkrystallen XLII. 113 ff.
— innerer, und Polarisation von elektrolytischen Zellen XLI. 122.
Wirkung von Ammoniak auf Metalle bei hohen Temperaturen XL. 639.
— des reduzierten Nickels auf Acetylen XLI. 506.
— der normalen Salze auf Lösungen, welche Hydroxylionen enthalten, Demonstration ders. XLII. 246.
Wirkung, lösende von Dämpfen XL. 376.
Wismut, elektrolytische Bestimmung dess. XLI. 504.
— Hallphänomen und magnetische Widerstandszunahme dess. bei sehr tiefen Temperaturen II. XLI. 752.
Wismutkrystalle, Hallphänomen u. Widerstand innerhalb und ausserhalb des Magnetfeldes bei dens. XLII. 113 ff.
Wolfram, Darstellung von reinem; XLI. 505.
Wolframate und Molybdate, Einwirkung ders. auf die spezifische Drehung von weinsauren Salzen XLI. 237.
Wolframsäure mit Zink, Reduktion des Anhydrids ders. XLI. 515.
Wolframphosphid XLII. 713.

X-Strahlen, verschiedene Aktivitätsgrade ders. XLII. 511.

Zahlenbeispiel zur neueren Theorie der Lösungen XLII. 59.
Zellen zur Messung hoher osmotischer Drucke, Herstellung ders. XLII. 508.
Zersetzung des Ammoniumnitrits XLI. 681.
— von Chloraten. Vermeintliche mechanische Erleichterung d. Z. des Kaliumchlorats XL. 510.
— organischer Halogenverbindungen in alkoholischer Lösung durch Natriumamalgam XL. 399.
— des Harnstoffs XLI. 601.
— des Kohlenoxyds durch elektrische Entladung bei niedrigen Drucken XL. 638.
— von Quecksilberchlorid durch gelöste Chloride XL. 385.
— — Wasserstoffsuperoxyd durch verschiedene Substanzen bei hohen Temperaturen XLI. 373.
Zersetzungsgeschwindigkeit der Brombernsteinsäure in wässeriger Lösung I. Der Reaktionsverlauf bei 50° XLI. 483.
Zersetzungsspannungen, Laboratoriumsapparat für dies. XLI. 118.
Zink und Kadmium, Siedepunkte ders. XLII. 118.
— und Nickel, Methode zur quantitativen Trennung ders. XLI. 638.
— und Kupfersulfat, Mischkrystalle aus dems. XLI. 373.
— u. Magnesiumsulfat, Doppelsalz XL. 577.
Zinn, Enantiotropie dess. V. XLI. 750, VII. XLII. 252.
— und Eisen, volumetrische Bestimmung ders. mittels Zinnchlorür XLI. 242.

Hosted by Google

Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch chemischen Standpunkt XLI. 249.
Zinnchlorür, Reaktion mit Sauerstoff, Verlauf und Kinetik ders. XL. 113.
— und Salzsäure, elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von XL. 113.
Zinnchlorürlösungen, Oxydation durch freien Sauerstoff XL. 113.
Zinnsalze, Studien über ihre Lösungen XL. 113.
Zirkon, Lanthan und Vanadin. Bogenspektren ders. XLI. 117.
Zusammenhang zwischen Konstitution und kryoskopischem Charakter von Lösungsmitteln XLII. 513.
Zusammenhang zwischen Strahlung und Molekularattraktion XLI. 750.
— zwischen Gefrierpunkten, Siedepunkten und Löslichkeit XLII. 481.
Zustand, physikalischer, von in Gelatine gebildeten wasserunlöslichen Substanzen XLI. 747.
Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten durch Reihen, Darstellung ders. XLII. 250.
— und Theorie der cyklischen Bewegung XLII. 249
Zweiter Hauptsatz der Thermodynamik XL· 750.

Druckfehlerberichtigung zu Bd. 42, Heft 5.

In der Tabelle auf Seite 637 muss es heissen:

Ru	**101.7**	statt	107.7
Ag	**107.93**	„	101.93
Th	**232.5**	„	222.5

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

Hosted by Google

Verlag von **B. G. Teubner** in **Leipzig**.

Naturwissenschaftlicher Unterricht in England, insbesondere in Physik und Chemie von **Dr. Karl T. Fischer,** Privatdocent an der Königl. Technischen Hochschule in München. [VIII u. 94 S.] gr. 8. 1901. geb. ℳ 3.60.

Das Büchlein versucht die Stellung des naturwissenschaftlichen Unterrichts i. E. und die namentlich in Physik und Chemie herrschenden Unterrichtsmethoden in fünf Abschnitten klarzulegen: 1) In welchem Umfange werden in England Naturwissenschaften gelehrt? — 2) Nach welchen Methoden erfolgt der Unterricht? Dieser Abschnitt ist der umfangreichste; denn er enthält eine genauere Schilderung der in den letzten zehn Jahren in England viel besprochenen und allmählich überall eingeführten sogen. „heuristischen Methode". In diesen Abschnitt sind auch die näheren Angaben über die Lehrerausbildung und die Kosten des überall eingeführten Laboratoriumsunterrichts [z. T. mit Plänen] aufgenommen — 3) Welche Erfahrungen hat man i. E. mit der praktischen Unterrichtsmethode gemacht? — 4) Welche Ansichten hat man in England über unsere naturwissenschaftlichen Unterrichtsmethoden? — 5) Welche Ansichten hat man bei uns über die englischen Bestrebungen?

Neuere Versuche zur Mechanik der festen und flüssigen Körper (mit einem kurzen Anhange über das sog. „absolute Masssystem"). Ein Beitrag zur Methodik des physikalischen Unterrichts von **Dr. Karl T. Fischer,** Privatdocent und I. Assistent an der Königl. Technischen Hochschule München. [V u. 68 S.] gr. 8. In Leinen geb. ℳ 2.—.

Das Büchlein verdankt seine Entstehung einer 1897 gehaltenen Vorlesung über Entwickelung der physikalischen Grundbegriffe und den in den beiden ersten Münchener Ferienkursen für Lehrer der Mathematik und Physik gehaltenen Experimentalvorträgen Es enthält eine Reihe von genau beschriebenen und durch Detailzeichnungen erläuterten Versuchen, welche eine möglichst verständliche und doch streng richtige, experimentelle Entwickelung der mechanischen Begriffe im Mittelschulunterricht bezwecken und grossenteils vom Verfasser selbst stammen und sonst noch nicht veröffentlicht wurden, zum Teil aber auch besonders wichtige und einfache Unterrichtsversuche anderer Physiker darstellen. In der Anordnung wurde versucht, den von Ernst Mach in seiner Entwicklung der Mechanik aufgestellten Forderungen zu genügen.

Verlag von **Wilhelm Engelmann** in **Leipzig**.

Demnächst erscheint:

Die Grundzüge der chemischen Didaktik.

Eine Studie

über das Studium der Chemie und den Laboratoriumsunterricht.

Von

Dr. A. Wolfrum.

8. Etwa ℳ 3.—.

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE
CHEMIE

42

1903

UNIV